

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Intitulé

**ETUDE DE LA LIXIVIATION DU CONCENTRE DE ZINC DE CHAABET-ELHAMRA
(SETIF) (ASPECTS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION)**

Nom et Prénom

BEGAR Abdehakim

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences
EN GENIE MINIER

<i>Président :</i>	<i>Melle. DERAMCHI Karima</i>	<i>Maître de conférences/A,ENP</i>
<i>Directeur de Thèse :</i>	<i>Mr. DJEGHLAL Mohammed-Elamine</i>	<i>Professeur ENP</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Mr .AHMED ZAID Toudert</i>	<i>Professeur ENP</i>
	<i>Mr. BOUNOUALLA Mohamed</i>	<i>Professeur U. d'Annaba</i>
	<i>Mr. IDRES Aziz</i>	<i>Maître de conférences / AU. d'Annaba</i>
	<i>Mr. Khelloufi Abdelkrim</i>	<i>Maître de recherche, CRTSE</i>
<i>Invité :</i>	<i>Mr. BACHAR ASSED Mohamed Aguid</i>	<i>Maître de conférences/A,ENP</i>

Année 2016

A la mémoire de mes Parents avec Reconnaissance...

A mon adorable Femme et mes enfants

A ma Grande Famille

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur DJEGHLAL Mohammed-Elamine Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a offert la possibilité de réaliser une thèse de Doctorat sous sa direction. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance pour ses précieuses directives, sa très grande disponibilité, ses fructueux conseils, son suivi constant et ses qualités humaines.

Je tiens à remercier très sincèrement Melle. DERAMCHI Karima, Maître de conférences/A à l'Ecole Nationale Polytechnique qui a bien voulu s'intéresser à mon travail en me faisant l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui suis extrêmement reconnaissant et je lui témoigne toute mon estime. Je le prie de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime mes remerciements à Monsieur AHMED ZAID Toudert, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse et d'examiner mon travail. Je lui suis très reconnaissante et je lui manifeste ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur BOUNOUALLA Mohamed, , Professeur à l'Université d'Annaba pour avoir accepté d'être membre de mon jury et de me faire part de ses critiques constructives et intéressantes. Qu'il veuille bien être assuré de ma grande reconnaissance et mon intense considération.

J'exprime mes remerciements à Monsieur IDRES Aziz , Maître de conférences/A à l'Université d'Annaba, pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse et d'examiner mon travail. Je lui suis très reconnaissante et je lui manifeste ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à Monsieur Khelloufi Abdelkrim, Maître de recherche à CRTSE , qui a bien voulu juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon intense considération et ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur BACHAR ASSED Mohamed Aguid Maître de conférences/A à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'être membre de mon jury et de me faire part de ses critiques constructives et intéressantes. Qu'il veuille bien être assuré de ma grande reconnaissance et mon intense considération.

Je tiens à remercier Monsieur OuldHamou Malek Maître de conférences/A à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'expression de ma très sincère reconnaissance pour ses précieuses directives, sa très grande disponibilité, ses fructueux conseils, son suivi constant et ses qualités humaines.

ملخص

حل كبريتات الزنك في حامض الكبريتيك المائي درست في غياب و وجود الأوكسجين في الأوتوكلاف حتى 200 °م. في غياب الأوكسجين، معادلة حل الكبريتيك تصل إلى التوازن عن طريق إنتاج كبريتات الزنك وكبريتيد الهيدروجين. معاملات النشاط لحامض الكبريتيك وكبريتات الزنك في وجود احدهما في الاخر ، حسب استخدام نموذج بيتزر. تم تحديد معامل هنري لكبريتيد الهيدروجين تجريبيا. تم تحديد ثابت التوازن حتى درجة 200°م ، واستنتج المحتوى الحراري للتفاعل. في وجود الأوكسجين ، كبريتيد الهيدروجين اكسد وتشكل عنصر الكبريت وحامض الكبريتيك. وقد تمت دراسة حركية التفاعل بدلالة كتلة كبريتيد الزنك ، وتركيز حمض الكبريتيك ، والضغط الجزئي للأوكسجين ودرجة الحرارة. ان قيمة طاقة التنشيط في درجة حرارة أقل من 160 درجة مئوية هي 93,2 - 171.1 kJmol⁻¹ و 160 بين 160 درجة مئوية و 200 درجة مئوية.

كلمات مفتاحية:

كبريتات الزنك، حامض الكبريتيك، معاملات النشاط، كبريتات الزنك، بيتزر، كبريتيد الهيدروجين، هنري، طاقة التنشيط، معالجة الخامات بالمحاليل المائية ، نض .

RESUME

La dissolution de la sphalérite en solution aqueuse sulfurique a été étudiée en l'absence et présence d'oxygène dans un autoclave jusqu'à 200°C.

En l'absence d'oxygène, la réaction de dissolution sulfurique atteint un équilibre en produisant du sulfate de zinc et de l'hydrogène sulfuré. Les coefficients d'activité de l'acide sulfurique et du sulfate de zinc, en présence l'un dans l'autre, ont été calculés à l'aide de modèle de PITZER. La constante de HENRY de l'hydrogène sulfuré a été déterminée expérimentalement. La constante d'équilibre est obtenue jusqu'à 200°C, et les enthalpies de réaction en sont déduites.

En présence d'oxygène, l'hydrogène sulfuré oxydés et il y'a formation de soufre élémentaire et d'acide sulfurique. La cinétique de la réaction a été étudiée en fonction de la masse de sulfure de zinc, de la concentration en acide sulfurique, de la pression partielle d'oxygène et de la température. Les énergies d'activation sont de l'ordre 93,2kJ.mol⁻¹ en-dessous de 160°C et de 171,1 kJ.mol⁻¹ entre 160°C et 200°C.

Mots-clés :

Sphalérite, acide sulfurique, coefficients d'activité, sulfate de zinc, PITZER, hydrogène sulfuré, HENRY, énergies d'activation, hydrométallurgie, lixiviation.

ABSTRACT

The dissolution of Sphalerite in aqueous sulfuric acid was studied in the absence and presence of oxygen in an autoclave at 200 ° C.

In the absence of oxygen, sulfur dissolution reaction reaches equilibrium by producing zinc sulfate and hydrogen sulfide. The activity coefficients of sulfuric acid and zinc sulfate in the presence in each other were calculated using Pitzer model. Henry's constant of hydrogen sulfide was determined experimentally. The equilibrium constant is obtained up to 200 ° C, and enthalpies of reaction are derived.

In the presence of oxygen, hydrogen sulfide oxidized with formation of elemental sulfur and sulfuric acid. The reaction kinetics was studied as a function of the mass of zinc sulfide, the concentration of sulfuric acid, the partial pressure of oxygen and temperature. The activation energies are 93.2 kJ.mol⁻¹ below 160 ° C and 171.1-kJ.mol⁻¹ between 160 ° C and 200 ° C.

Key-words:

Sphalerite, sulfuric acid, activity coefficients, zinc sulfate, PITZER, hydrogen sulfide, Henry, activation energies, hydrometallurgy, leaching.

NOMENCLATURE

k_a	Constante d'équilibre d'une réaction
$()$	Activité du corps considéré
$[\]$	Concentration du corps considéré
γ	Coefficient d'activité du corps considéré
G^{ex}	Energie de GIBBS d'excès
R	Constante des gaz parfaits
T	Température absolu en KELVIN
θ	Température en degré CELSIUS
n_w	Nombre de kilogrammes de solvant
n_i	Moles de soluté
f	fonction exprimant l'effet des forces électrostatique à longue distance et intégrant les effets propres à la loi de DEBYE-HÜCKEL
ν	Nombre d'ions en solution
m_i	Molalité de l'espèce considérée
ζ	Coefficient osmotique
λ_{ij}	Terme tenant compte des interactions entre deux espèces
μ_{ijk}	Terme tenant compte des interactions entre trois ions
z	Charge d'un ion
A^ζ	Paramètre de DEBYE-HÜCKEL
N_0	Nombre d'AVOGADRO
ρ	Masse volumique
D	Constante diélectrique
K	Constante de BOLTZMANN
e	Charge électronique
G°	Enthalpie libre standard
I	Force ionique
P_r	Pression réduite
T_r	Température réduite
H	Coefficient de HENRY
V_1	Volume de solution
V_g	Volume de gaz
α	Coefficient de BUNSEN

λ	Coefficient d'OSWALD
M	Masse molaire
H^{of}	Enthalpie standard de formation
S^{of}	Entropie standard de formation
X	Coefficient de compressibilité
U	Energie du système
R	Rapport molaire
v_r	Vitesse de la réaction
T	Temps
E_a	Energie d'activation
L	Taille apparente des grains
θ_0	Angle de diffraction
E	Potentiel électrochimique
F	Nombre de FARADAY
hkl	Indice des plans réticulaires
D	Distance réticulaire
F_{hkl}	Facteur de structure
n_{hkl}	Facteur de multiplicité

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale		
<i>Introduction Générale</i>		1
chapitre I Généralités		
<i>I-1 Propriétés physiques et chimiques de la Blende</i>		3
<i>I-1-1 Propriétés physiques</i>		3
<i>I-1-2 Propriétés chimiques</i>		4
<i>I-2 Aspects industriels de la lixiviation de la Sphalérite</i>		5
<i>I-2-1 Les sulfures métalliques</i>		6
<i>I-2-2 La Sphalérite</i>		7
<i>I-3 Aspects théoriques de la lixiviation de la Sphalérite</i>		13
<i>I-3-1 Cinétique de réaction de lessivage</i>		14
<i>I-3-2 Phénomènes de contrôle cinétique à l'interface :</i>		15
<i>I-3-3 Influence de la géométrie</i>		20
chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène		
<i>II-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène</i>		22
<i>II-1- Modèle thermodynamique</i>		23
<i>II-2- Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique</i>		31
<i>II-2-1- Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique seul.</i>		31
<i>II-2-1-1- Résultats et commentaires</i>		39
<i>II-2-1-2- Validation des résultats</i>		41
<i>II-2-2-- Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique en présence de la blende</i>		42
<i>II-2-2-1- Résultats et commentaires</i>		46
<i>II-3- Etude d'une solution de Sulfate de Zinc</i>		48
<i>II-3--1 Etude d'une solution de sulfate de Zinc seul</i>		52
<i>II-3-1-1- Résultats et commentaires :</i>		55
<i>II-3-2-- Etude d'une solution du sulfate de Zinc en présence d'acide sulfurique</i>		57
<i>II-3-2-1- Résultats et commentaires</i>		58
chapitre III Etude de l'équilibre de solubilité de l'hydrogène sulfuré		
<i>III-Etude de l'équilibre de solubilité de l'hydrogène sulfuré :</i>		60
<i>III-1- Industrie chimique :</i>		60
<i>III-2- Laboratoires et analyses :</i>		60
<i>III-3- Pression partielle en hydrogène sulfuré :</i>		63
<i>III-4- Coefficient de HENRY pour l'hydrogène sulfuré :</i>		65
<i>III-5- Constante d'équilibre et de l'enthalpie de la réaction de dissolution de la sphalérite de zinc en l'absence d'oxygène</i>		70
<i>III-5-1- Résultats et commentaires.</i>		73

chapitre VI Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en présence d'oxygène		
<i>IV-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en présence d'oxygène</i>		79
<i>IV-1- Bilan du gisement de Chabet el Hamra (Setif)</i>		79
<i>IV-1-1- Bilan d'exploitation de la partie supérieure PR 0 – PR 10</i>		79
<i>IV-1-2- Réévaluation ENOF 2002</i>		80
<i>IV-1-3- Composition chimique du concentré de la blende d'après ALZINC</i>		82
<i>IV-2- Partie expérimentale</i>		83
<i>IV-2-1- Dissolution du sulfure de zinc en fonction du temps</i>		83
<i>IV-2-1-1 Résultats et commentaires</i>		83
<i>IV-2-1-1-1 En milieu sulfurique 0,125M:</i>		83
<i>IV-2-1-1-2 En milieu sulfurique 0, 5M.</i>		88
<i>IV-2-2- Influence de la masse initiale en Sphalérite</i>		89
<i>IV-2-2-1 Dissolution a 130°C</i>		89
<i>IV-2-2-1-1 Influence de la forme des grains</i>		91
<i>IV-2-2-1-2 Relation entre la dissolution et la masse initiale en Sphalérite</i>		91
<i>IV-3-2- Dissolution à 190°C</i>		93
<i>IV-2-3 Influence de la pression partielle d'oxygène</i>		94
<i>IV-2-3-1 Résultats et commentaires</i>		95
<i>IV-2-4 Influence de la concentration initiale en acide sulfurique.</i>		98
<i>IV-2-4-1 Résultats et commentaires :</i>		98
<i>IV-2-5- Influence de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution:</i>		100
<i>IV-2-5-1- Dissolution en présence de charbon actif:</i>		101
<i>IV-2-5-1-1 Résultats et commentaires</i>		101
<i>IV-2-5-2- Dissolution sous pression d'hydrogène sulfuré:</i>		104
<i>IV-2-5-2-1- Résultats et commentaires :</i>		105
<i>IV-2-5-3 Conclusion</i>		107
<i>IV-2-6- Influence de la Température:</i>		107
<i>IV-2-6-1- Résultats et commentaires :</i>		108
<i>IV-3- Conclusion sur la cinétique de dissolution.</i>		113
<i>IV-3-1- Dans le domaine 120-170°C.</i>		113
<i>IV-3-2- Au-dessus de 160°C et jusqu'à 200°C.</i>		114
Conclusion		115
Références bibliographiques		117

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les matières utiles (minéraux industriels ou minéraux contenant un métal valorisable) sont généralement dispersées dans des roches sans valeur. Dans le cas où un traitement de valorisation est économiquement envisageable, on se trouve en présence d'un minerai.

Pour des raisons techniques et économiques, la valorisation des minerais nécessite une concentration préalable des phases minérales valorisables.

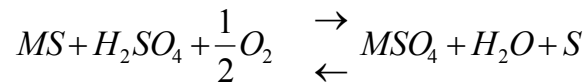
Une fois réalisée, la concentration des phases minérales intéressantes, le rôle de la métallurgie consiste à extraire et à purifier les métaux contenus dans le concentré obtenu. Elle a recours à des opérations qui sont réalisées en combinant un ensemble de techniques où interviennent soit des phases aqueuses (hydrométallurgie), soit l'action des hautes températures (pyrométallurgie).

On rassemble sous le terme hydrométallurgie l'ensemble des procédés d'extraction ou de purification des métaux réalisés en phase aqueuse.

Les techniques utilisées visent la mise en solution (lixiviation), la plus sélective possible, des métaux valorisables du minerai traité et leur précipitation, tout aussi sélective, dans un réacteur distinct du précédent. La sélectivité de ces opérations n'est pas, pour des raisons techniques et économiques, parfaites. De ce fait, l'obtention de métaux purs requiert l'instauration de circuits fermés. Ces circuits fermés imposent l'introduction d'une étape de purification (extraction des impuretés) des solutions circulant dans le circuit de traitement. L'extraction du circuit de traitement des produits résultant de ces différentes étapes (minerai traité, métal valorisable, boues de purification...) impose le recours à des techniques de séparation solide liquide spécifiques.

Tout l'art de l'hydrométallurgie consiste à combiner dans un ensemble performant et économique ces trois opérations élémentaires, qui peuvent elles-mêmes être réalisées de diverses manières (mise en solution du métal sous l'action d'un acide, d'un oxydant, d'un complexant, d'un gaz sous pression...; précipitation du métal et/ou purification des solutions par cémentation, électrodéposition, extraction par solvant ou par résine échangeuse d'ion...)

L'étude présentée dans cette thèse est relative au procédé de lixiviation en milieu sulfurique sous pression des sulfures métalliques qui permettent, par oxydation de ceux-ci, d'obtenir le soufre élémentaire, et les métaux correspondants, en général sous forme de sulfates. La réaction globale, pour un métal bivalent M, peut généralement s'écrire :



L'obtention de soufre élémentaire permet à l'industrie du zinc par exemple d'être indépendante des usines de production d'acide sulfurique, tandis que l'absence de ferrite, présente dans les procédés courants évite le traitement des résidus pour récupérer le Zinc.

La lixiviation de la Blende a été souvent étudiée que ce soit la lixiviation par une solution de chlorure ferrique, la lixiviation non oxydante en milieu chlorhydrique ou sulfurique, la lixiviation microbiologique.

Le premier chapitre, à caractère bibliographique, présente des généralités sur la lixiviation des sulfures métalliques en particulier la sphalérite.

Dans le deuxième chapitre et à partir d'une Blende, on détermine la constante d'équilibre de la réaction en absence de l'oxygène à l'aide du modèle de PITZER pour le calcul des coefficients d'activité des espèces en solution.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'équilibre de la solubilité de l'hydrogène sulfuré.

Dans le quatrième chapitre on traitera de la cinétique de la réaction de dissolution en présence d'oxygène.

Une conclusion générale clôture tous ces chapitres, met en évidence les résultats principaux obtenus au cours de cette étude.

Chapitre I

GENERALITES

I-GENERALITES

I-1-Propriétés physiques et chimiques de la Sphalérite

I-1-1-Propriétés physiques

A l'état naturel la Sphalérite se présente cristallisée dans le système cubique. Cette forme est obtenue à basse température (300 à 400°C).

Couleur

La couleur varie de l'incolore (sphalérite très pure) au blanc, jaune, brun, rouge et vert mais en présence de fer, elle devient noire.

Structure

La structure correspond à un empilement compact. Les liaisons sont en grande partie covalentes, les atomes de zinc et de soufre étant à l'état hybride sp^3 .

Longueur de la maille cubique $a=5,4096\text{Å}$

Données thermiques

Conductibilité thermique : $0,33\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$

Point de fusion : il est variable [01] :

1660°C à la pression atmosphérique

1800°C à 1900°C sous 10^7 à $1,5\cdot 10^7\text{Pa}$ d'azote

Données électriques

La Sphalérite est un semi-conducteur possédant un excès d'électrons, sa conductibilité électrique est de $0,5\cdot 10^{-10}\text{S}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les cristaux de sphalérite sont piézoélectriques. Leur conductivité électrique augmente lorsqu'ils contiennent des impuretés.

Données thermodynamiques

L'enthalpie de formation de la sphalérite est de $-200,055$ à $202,730\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C[01]

Propriétés luminescentes

Les propriétés luminescentes de ZnS, qui allait devenir l'un des hôtes luminescents les plus importants du 20e siècle, ne sont reconnues qu'en 1866, lorsque le Sidot (ZnS) a été développé par Theodor Sidot. En 1888, Eilhard Wiedemann a été le premier à classer les différentes classes de luminophores selon le type d'excitation, et est crédité pour introduire les termes luminescence, photoluminescence, électroluminescence, thermoluminescence, cristalloluminescence, triboluminescence et la chimioluminescence [02].

Le ZnS présente des cristaux phosphorescents du type photoconducteur. Sous l'influence d'une irradiation, les électrons sont amenés dans la bande de conduction. Une émission lumineuse de phosphorescence apparaît lorsque les électrons reviennent à leurs positions initiales.

I-1-2-Propriétés chimiques

La Sphalérite est sublimée sous une pression de 10^5 Pa d'hydrogène entre 800 et 1200°C.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués à partir de données, préalablement publiées dans la littérature technique, pour montrer qu'il est raisonnable d'obtenir du $ZnCl_2$ à partir de la chlorination par le Cl_2 , du ZnS. $ZnCl_2$ est plus stable que la forme oxydée dans les conditions envisagées. La chlorination du ZnS est plus facile que celle de l'oxyde ZnO ou du sulfate $ZnSO_4$.

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la Sphalérite, Pour récupérer le métal zinc, la sphalérite subit des transformations physico-chimiques. ZnS est transformée en calcine au moyen d'une opération appelée grillage. L'opération de grillage est complexe. [01]

- Entre 430 et 550°C ont lieu les réactions suivantes :



- À partir de 600°C, ZnS réagit avec $ZnSO_4$:



- Vers 860°C $ZnSO_4$ se transforme en sel double ($ZnO, 2 ZnSO_4$)



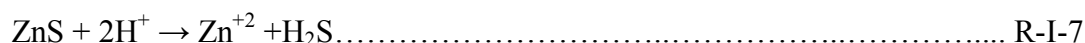
- Vers 940°C le sel double se décompose en ZnO et SO₃



Le produit de solubilité du sulfure dans l'eau varie entre 8.10^{-25} et $7,4 .10^{-27}$. La concentration d'ion Zn⁺² en solution acide est de l'ordre de $8.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, en solution neutre, elle est de l'ordre de $1,2.10^{-9}$ et en solution alcaline de l'ordre de $8.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$.

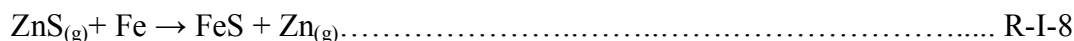


A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du Sphalérite et compte tenu de l'hydrolyse des ions S²⁻, La constante d'équilibre de la réaction est de l'ordre de 5.10^{-4} [01]



La solubilité est plus grande sous pression en milieu alcalin qu'en milieu acide. L'acide sulfurique concentré et bouillant décompose la sphalérite.

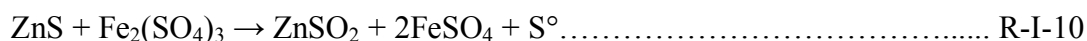
A très haute température (1000°C), la Sphalérite est réduite directement par le fer. Un rendement appréciable sous pression d'un 1 bar



Le sulfate réagit très lentement sur le sulfure :



Tandis que le sulfate ferrique donne :



I-2- Aspects industriels de la lixiviation de la Sphalérite

Le zinc se classe au troisième rang des métaux non ferreux dans le monde et est conventionnellement produit à partir de sphalérite par le procédé « roast-Leach-électrolyse » (ELR).

Les restrictions environnementales strictes imposées aux fonderies de sulfure et la nécessité d'utiliser les dépôts complexes ont stimulé le développement de méthodes alternatives en particulier hydrométallurgique, itinéraires qui permettent d'éviter la production de SO₂, un polluant. Au cours des quatre dernières décennies, l'attention a été accordée à la lixiviation du sulfure de zinc minerais/concentrés à l'acide sulfurique [3-5], l'acide nitrique [6], l'acide chlorhydrique [7,8], et des solutions acidifiées contenant les ions ferriques[9,10].

I-2-1-Les sulfures métalliques

La solubilité des sulfures métalliques est très faible, Cette faible solubilité permet la déstabilisation de nombreux complexes. En présence d'acide ou de base la solubilité augmente, ce qui a permis à plusieurs auteurs [3,-5,11,12] d'étudier la lixiviation en solution aqueuse acide à température élevée et à haute pression en oxygène. Puisque la pyrite est généralement le minéral le plus abondant des sulfures dans ces environnements et parce qu'il est le principal agent responsable de la production d'acide, sa cinétique de dissolution a été largement étudiée [13-17] et son taux de dissolution et les mécanismes sont bien connus. Woodcok [18] a observé pour la pyrite une attaque sur des séries privilégiées. Il a déduit de ses observations l'existence de sites anodiques où le minerai est attaqué, et de sites cathodiques où l'oxygène est réduit. Beaucoup moins d'études ont porté sur la cinétique de dissolution des autres sulfures. (PAWLEK et al.) [12] ont étudié la lixiviation de plusieurs sulfures tel que CuS, MoS, MnS, SnS₂, et ZnS pour une température égale 120°C sous une pression d'oxygène égale 2.10⁵ Pa. Ils ont observé la formation de soufre élémentaire lors du lessivage des sulfures de manganèse et molybdène. (Rimstidt et al.) [19] ont étudié la dissolution de la sphalérite par Fe (III) à 25° C et un pH d'environ 2 et ont montré que la cinétique de dissolution de la sphalérite a été sensiblement différente de la cinétique de dissolution de la pyrite. Beaucoup des travaux démontrant l'importance de la présence de sulfure de fer [11,20-22] ou de sulfure de manganèse [23,24] qui augmentent la vitesse de la réaction. La détermination du mécanisme et des étapes limitantes de la réaction des sulfures avec l'acide sulfurique [12,24-27] , nous permet de dire que la vitesse de dissolution augmente en fonction de la température et que pour la plupart des sulfures, elle est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'oxygène. Cette vitesse est dépendante du concentré lixivié. Les réactions de lixiviation des sulfures ne sont pas contrôlées par diffusion en phase liquide, le système étant agité et les énergies d'activation étant élevées.

Selon le processus, la lixiviation du cuivre à partir du concentré de chalcopyrite peut être améliorée par l'activation mécanique du concentré dans un broyeur à vibrations. Si la performance de l'usine est suffisante, une extraction complète du cuivre peut être obtenue en une seule étape à des températures inférieures au point de fusion du soufre. Le schéma du procédé est représenté dans la Figure I-1.

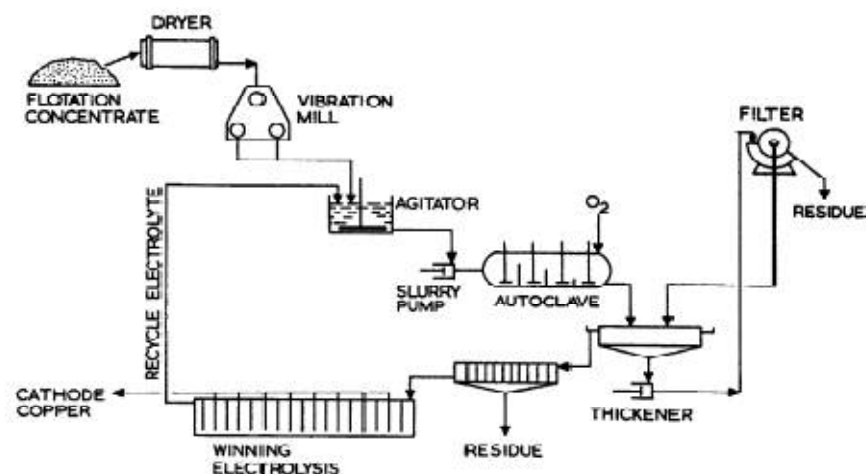


Figure (I-1) schéma de procédé LURGI-MITTERBERG (BiangardietPietsch, 1975)[28].

I-2-2-La Sphalérite

Comparé à l'intérêt porté à d'autres sulfures métalliques, le sulfure de zinc fut un peu négligé jusqu'en 1957.

Le prétraitement des sulfures pour l'hydrométallurgie peut être effectué par différentes méthodes [29-31].

Weisener et al. [32,33] ont proposé le taux de dissolution de la sphalérite dans l'acide, la solution oxygénée est contrôlée par diffusion à travers une couche de surface poreuse S_n^o ou polysulfure. À un pH de 2,5 et en présence de l'oxygène, Abraitis et al [34] ont constaté que la réaction de dissolution de la sphalérite dans ces conditions est non oxydante. Enfin, Malmström et Collin [35] ont étudié la dissolution de la sphalérite dans un long terme, de l'air purgé (expériences de dissolution par lots à des valeurs de pH de 1 à 4) et ont montré que les taux de dissolution de la sphalérite ont été peu dépendants du pH.

Balaz et Ebert [36] ont étudié la corrélation entre les changements à la surface et les propriétés de la sphalérite due à l'activation mécanique de la lixiviation oxydante. Le peroxyde d'hydrogène est sélectionné comme un agent de lixiviation fort. Cet agent de lixiviation dissout sélectivement le cuivre tandis que le fer, souvent présent dans les minéraux en quantités élevées [37] est précipité.

Balaz et al. [38] ont appliquée l'agent de lixiviation non sélective (H_2SO_4), qui dissout le zinc ainsi que le fer de sphalérite (15,53%) et d'évaluer l'influence possible de l'activation de la

sphalérite par broyage sur la sélectivité de la lixiviation qui est défini par le rapport de masse Zn/Fe.

Les propriétés de surface de sphalérite ont été étudiées en utilisant la spectroscopie infrarouge.

Le lessivage oxydant direct de la sphalérite des concentrés (sulfure de zinc) avec le fer ferrique sous la pression atmosphérique a été étudié dans plusieurs cas [39-44]. Dans la lixiviation directe du concentré de zinc avec le fer ferrique, le zinc est dissous, et le fer ferrique est à la fois réduit en fer ferreux en milieu acide par le sulfure de soufre dans le concentré selon la stœchiométrie de la réaction globale.

Une étude sur un concentré de Sphalérite-galène et un autre de zinc-cuivre pour une température de 160-180°C et sous $6 \cdot 10^6$ Pa de pression d'oxygène [26]. Ces concentrés contenaient une grande quantité de fer et des quantités faibles de plomb, cuivre et manganèse. Le produit de la réaction était du sulfate de zinc. Pour une température de 115 à 135 °C sous une pression de $2 \cdot 10^5$ Pa à $5 \cdot 10^5$ Pa d'azote. La lixiviation de cinq échantillons de Sphalérite à forte concentration en fer produit de l'hydrogène sulfuré et du sulfate de zinc [12]. Sous une pression de $1,4 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène et à 110-115°C, FORWARD et WELTMAN [45] récupèrent 95 à 99 % de zinc de la lixiviation de sulfures zinc-cuivre et zinc-plomb en présence d'acide sulfurique.

A 150°C sous des pressions partielles supérieures à 350 KPa d'oxygène SHERRITT GORDON MINE TLD s'est intéressé à la lixiviation de la sphalérite par un procédé qui comprend deux étages d'autoclaves (quatre étages dans des options plus récentes. Les concentrés à traiter qui contiennent du fer sont mis en milieu sulfurique dans des autoclaves pendant une heure ou moins suivi d'un traitement électrolytique pour la récupération du zinc pur.

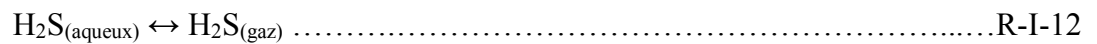
A une température de 200°C et sous $7 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène, STANCZYK et RAMPACEK [46] ont obtenu la dissolution complète du zinc contenu dans le concentré à haute teneur en fer et le soufre était obtenue sous forme de sulfate.

Dans le cas de la sphalérite (ZnS), les effets de température, de Fe (III), la concentration, pH et la taille des particules sur sa cinétique de dissolution ont été étudiés à différents niveaux [34,35 47-55].

Pour un minerai contenant de 0,53 à 1% de plomb, de 4,26 à 5% de fer ainsi que des traces de cuivre et de calcium, JAN et al [56] ont montré que l'étape limitante de la réaction est l'oxydation

de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire. la vitesse de dissolution augmente quand l'addition de fer est sous forme d'ions ferriques.

En considérant l'énergie libre du système à une température ambiante, il a été possible d'ajuster les conditions d'oxydation de façon à obtenir soit de l'hydrogène sulfuré, soit du soufre élémentaire [57] se sont intéressés au système sulfure de zinc – acide sulfurique – oxygène. A une température variant entre 0,6°C et 65° C et une concentration comprise entre 0,125 M et 8,75 M d'acide sulfurique en milieu aqueux, la dissolution du soufre de zinc est obtenu sous forme cristallisée. La réaction a été suivie par l'augmentation de pression due à l'apparition de l'hydrogène sulfuré suivant la réaction :



La quantité de métal en solution est déterminée en présence de noir ériochrome T par un dosage d'acide éthylène diamine tétraacétique ; Une agitation rigoureuse éliminant le contrôle de la réaction par diffusion en phase liquide, pour une concentration comprise entre 0,5 et 5 M en acide sulfurique, la vitesse globale de la réaction s'écrit :

$$\frac{d[\text{Zn}^{+2}]}{dt} = A_0(K_f[H^+] - K_r[\text{Zn}^{+2}]^2 P_{\text{H}_2\text{S}}^2) \dots\dots\dots \text{E-I-1}$$

A_0 : surface spécifique de l'échantillon

K_f : constante de la réaction de dissolution

K_r : constante de la réaction inverse

Sous pression d'Oxygène et en milieu sulfurique, OPREA et MOLDOVAN [58] ont testé le sulfure de zinc et le sulfure de plomb, et ont établi une relation donnant la vitesse de dissolution:

$$\frac{d[\text{Zn}^{+2}]}{dt} = 0,857. [\text{Zn}^{+2}]. \exp\left(\frac{-6700}{RT}\right) \dots\dots\dots \text{E-I-2}$$

l'énergie d'activation étant de 6,7 Kcal/mole.

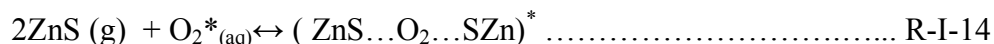
En outre le mécanisme de dissolution proposé est:

- a) Dissociation de l'oxygène gazeux dans la solution d'acide sulfurique :



* représente ici une espèce intermédiaire ou adsorbée.

- b) Chimisorption de l'Oxygène sur la surface des grains de sulfure de Zinc :



- c) Dissolution de l'oxygène en atomes actifs :



- d) Diffusion et réaction de l'Oxygène activé avec formation du complexe actif :



- e) Oxydation du complexe actif $(\text{S-O})^{-2*}$ en SO_4^{-2}



- f) Formation du composé final ZnSO_4 :



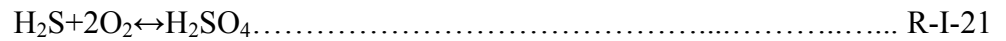
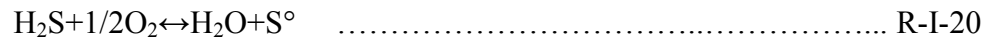
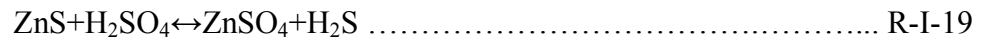
Dans la solution le sulfate de zinc reste dissous, sous forme ionique.

Une augmentation de la vitesse de dissolution et la production de soufre grâce à la substitution d'atomes de fer (0,038 à 9,69 %), à quelques atomes de zinc dans le réseau cristallin du sulfure de zinc.

Les énergies d'activation sont de 46 ± 4 kJ/mole pour la réaction de dissolution et de 33 ± 4 kJ/mole pour la réaction inverse.

A haute pression, l'activation de la sphalérite par irradiation aux rayons ultraviolets a élevé la récupération du zinc dans un lessivage ultérieur [59]. Entre 70 et 180°C sous pression d'oxygène

de 0 à 5.10^6 Pa, les auteurs ont étudié la dissolution de la sphalérite et proposé le mécanisme de la réaction suivant :



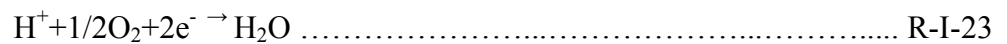
A faible température la réaction (R-I-19) serait la plus rapide pendant qu'à haute température les réactions d'oxydation seraient prépondérantes.

Un modèle électrochimique a été proposé, il comprend :

une zone anodique



et une zone cathodique



Pour les études d'influence du pH sur la dissolution des sulfures et sur la sélectivité [60]. En présence de dioxyde de plomb, sulfure de cuivre, ou de graphite, la dissolution à l'anode est :



La réduction de l'oxygène dissous à la cathode est:



Lorsqu'il y a addition de sulfure de cuivre ou de graphite, (Y.KUNIEDA et al [60] concluent à un contrôle de la dissolution par réaction anodique.

Pour augmenter la vitesse de la réaction de façon importante les auteurs ont introduit du charbon actif dans le réacteur pour effet d'accélérer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

Crundwell et Verbaan [61] ont étudié la dissolution non oxydante de la sphalérite et ont observé que la dissolution de la sphalérite est du premier ordre dépend de $[\text{H}^+]$.

Gerlach et al [62] ont mis en lumière l'influence des paramètres du réseau sur la capacité de lixiviation en travaillant sur des séries de substances types :

1^{ère} série : FeS₂ - FeAsS – NiAsS – CoAsS - NiSbS

2^{ème} série : ZnS – ZnSe – ZnTe

3^{ème} série : CuFeS₂ – CuFeSnS₄ – CuSbS₄

En milieu sulfurique et sous pression d'oxygène, une relation linéaire a été établie entre la lessivabilité et la distance entre atomes dans le réseau cristallin du solide. Pour des processus hétérogènes, l'adsorption de gaz sur des corps solides est d'autant plus facilitée que la distance entre atomes de la molécule de solide est très inférieure à la distance entre atomes dans la molécule du gaz [63].

Pour la série n°2 les auteurs donnent le tableau suivant :

Substances	% lixivié	Energie d'activation	Conductibilité	Paramètre du réseau	Distance interatomique maximale
		KJ/mol	S/cm	A°	A°
ZnS	9	15,47	$0,5 \cdot 10^{-10}$	5,41	2,34
ZnSe	17	43,05	$0,59 \cdot 10^{-10}$	5,67	2,45
ZnTe	100	93,21	$1 \cdot 10^{-7}$	6,11	2,64

La distance H-S d'une molécule d'hydrogène sulfuré est de 1,35A° et la distance interatomique de l'oxygène est de 1.21 A°.

Ce tableau donne la conductibilité des substances. On ne peut pas déduire le comportement de lessivage des composés de métaux entiers. Ainsi les composés de la 3^{ème} série se caractérisent par une moins bonne solubilité qui ont une conductibilité 10⁵ fois plus élevée que ceux de la 2^{ème} série.

La vitesse de dissolution est indépendante de la concentration en acide sulfurique et proportionnelle à la pression d'oxygène [64]. La taille des grains a une influence importante sur la vitesse. Pour une température en dessous de 100°C l'énergie d'activation est de 11,3 kcal/mole.

En l'absence de catalyseur, la réaction de réduction de l'oxygène constitue l'étape limitante de la dissolution, l'épaisseur de la couche de soufre formé au cours de la réaction de dissolution de la sphalérite est déterminé par [65].

I-3-Aspects théoriques de la lixiviation de la sphalérite

Le processus de dissolution de la sphalérite sous pression d'Oxygène en milieu sulfurique est formulé par trois réactions :

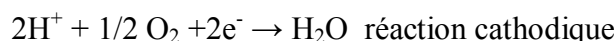
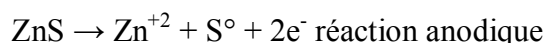


A faible température (<120°C) La réaction (R-I-19) est principale et suit un processus de dissolution électrochimique de surface analogue à la corrosion des métaux, au-dessus de 120°C, se superpose un phénomène de dissolution purement chimique.

A 90°C, pour pouvoir se dissoudre, la sphalérite doit avoir une conductance, or sa résistance électrique spécifique est de $2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. En présence d'impuretés, de substances chimiques le nombre de charges transportées dans la sphalérite semi-conducteur peut augmenter en formant un système redox ou en faisant par exposition à des radiations ultraviolettes passer les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction [66].

L'activité croissante des catalyseurs des réactions selon l'ordre : Fe < Mo < Ru < Cu [67]. Par exemple, en milieu sulfurique 0,05M, sous une pression partielle voisine de $1,7 \cdot 10^6 \text{Pa}$ d'oxygène, à 113°C, 0,6mg de cuivre par gramme de sphalérite permettant la dissolution de 92% de zinc en 1 heure, pour les mêmes conditions, 14mg de fer donnent 51% de zinc dissous, et sans catalyseur, la dissolution n'est plus que de 6%. Une augmentation de concentration du catalyseur est sans effet avec le cuivre, par contre une augmentation de la concentration en fer augmente la dissolution.

Un modèle électrochimique représenté par les réactions



permet d'expliquer l'influence du catalyseur en considérant que le cristal de sulfure de zinc peut être activé par l'interpolation d'ions catalytiques à la place du zinc à la surface du cristal et que le catalyseur peut être capable de former un couple redox qui participe à une ou plusieurs des réactions chimiques entre le sulfure de zinc et l'oxygène.

Le diagramme potentiel -pH du système ZN-S-H₂O donne des informations sur les réactions qui interviennent [65]. Le diagramme fourni montre, pour un potentiel E et un pH donné à une température ambiante, les espèces qui sont thermodynamiquement stables. Il a été réalisé pour une molalité égale à 10⁻³ mol/kg en ions zinc et à 10⁻³ mol/kg pour la totalité des composés du soufre. Afin que les concentrations et les activités soient confondues, les relations qui ont permis de tracer ce diagramme ont été réalisées pour une force ionique suffisamment faible.

Le domaine de stabilité du soufre élémentaire se trouve dans la région acide. PETERS et MAJIMA [65] indiquent trois formes stables de composés du soufre à 25°C : la forme sulfure (H₂S, HS⁻ et S⁻²), la forme sulfate (HSO₄⁻ et SO₄⁻²) et le soufre élémentaire. Les autres types sont métastables et surgissent au cours de réactions d'oxydation intermédiaires.

On ne peut donc pas déduire de ce diagramme des indications quantitatives car les conditions de lixiviation de notre étude sont carrément différentes. La température atteinte est de 200°C, La concentration en zinc s'augmente à 0,15 mol/l, celle en acide sulfurique initial à 0,125 mol/l.

I-3-1-Cinétique de réaction de lessivage

La réaction dépend de facteurs cinétiques. La vitesse de réaction augmente rapidement avec la température. La vitesse est limitée par des phénomènes de transfert, à travers une couche de produit ou les énergies d'activation sont de l'ordre de 80 kJ/mol, soit en phase liquide ou l'énergie d'activation est de l'ordre de 5 à 17 kJ/mol ;

La lixiviation est une réaction hétérogène complexe utilisée pour récupérer des produits en faisant passer lentement de l'eau à travers un solide en poudre. Des réactions homogènes se déroulant en solution. Les étapes successives des réactions hétérogènes déterminant la vitesse dans un système à trois phases : solide, liquide et gaz, sont :

- 1) Absorption d'oxygène par la solution sulfurique,
- 2) l'oxygène arrive à l'interface de la sphalérite solide et de la solution sulfurique,
- 3) l'Oxygène est adsorbé sur la sphalérite,

- 4) Réaction de surface,
- 5) Désorption des produits solubles de la surface,
- 6) Transport des produits désorbés dans le cœur de la solution.

La vitesse de l'étape 1 dépend de qualité de l'agitation et de la solubilité de l'oxygène dans les solutions sulfuriques. La vitesse de dissolution est déterminée par les réactions à l'interface solide-liquide, pour une bonne agitation. La solubilité des gaz en présence de sels métalliques est plus faible que dans l'eau seule [66].

On considère qu'un solide en contact avec un liquide se trouve enfermé par un film stable de liquide à travers lequel les réactifs vont diffuser avant d'arriver sur la surface pour réagir dans le cas où la vitesse est déterminée par les étapes de transport des réactifs du cœur de la solution vers l'interface des produits de l'interface dans le cœur de la solution. On applique alors le modèle de la couche limite ou en utilisant la première loi de diffusion de FICK:

$$\frac{dn}{dt} = -D_1 \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots E-I-3$$

dn : quantité de substances qui diffusent pendant le temps dt à travers une section A d'une région de haute concentration vers une région de faible concentration.

$\frac{dc}{dx}$ gradient de concentration dans la direction de diffusion.

D_1 coefficient de diffusion de la substance.

La vitesse de dissolution est proportionnelle au coefficient de diffusion D_1 , à la surface produite à la réaction et à la différence de concentration $|C-C_0|$.

I-3-2-Phénomènes de contrôle cinétique à l'interface

Dans les réactions hétérogènes, les réactions peuvent être contrôlées par les réactions chimiques, ou par les phénomènes de diffusion, ou par un processus intermédiaire. On suppose que la quantité de réactif consommée au cours de la réaction est négligeable par rapport à la concentration initiale des réactions contrôlées chimiquement. On considère que la dissolution d'un élément solide intervient de façon homogène sur toute la surface affichée et complète jusqu'à un noyau libre de toute attaque, le solide étant initialement non poreux.

La vitesse de la réaction chimique est plus lente que la vitesse de diffusion des réactifs :

$$\frac{dn}{dt} = -K_c \cdot A \cdot C_i^a \dots\dots\dots \text{E-I-4}$$

a: est l'ordre de la réaction.

Les réactions vérifiées chimiquement sont plus influencées par la température qu'une cinétique ajustée par une diffusion en phase liquide.

1) Dans le cas où les deux vitesses précédentes sont voisines :

Un gradient de concentration existe à travers la couche limite :

$$\frac{dn}{dt} = -K_c \cdot A \cdot (C - C_i) = -K_c \cdot A \cdot C_i^a \dots\dots\dots \text{E-I-5}$$

Dans le cas où a=1 il vient :

$$C_i = \frac{K_1}{K_1 + K_c} C \dots\dots\dots \text{E-I-6}$$

et en reportant dans l'équation (E-I-4)

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{K_1 K_c}{K_1 + K_c} \cdot A \cdot C = -K \cdot A \cdot C \dots\dots\dots \text{E-I-7}$$

Si $k_1 \ll k_c$ alors $k = k_1 = \frac{D_1}{\delta}$ et la réaction est contrôlée par la diffusion à travers une couche de liquide.

Si $K_c \ll K_1$ alors $k = k_c$ et la réaction est contrôlée par la réaction chimique.

La vitesse de dissolution est proportionnelle à la vitesse d'agitation V_a

$$\frac{dn}{dt} = (V_a)^a \text{ avec } a < 1$$

2) Diffusion de réactif dans la phase aqueuse à la surface du solide attaqué :

La diffusion est un phénomène qui tend à homogénéiser les concentrations à l'intérieur d'une phase. Lorsque la vitesse d'agitation augmente l'épaisseur σ de la couche limite diminue, lorsque la vitesse de diffusion des réactifs à l'interface est plus lente que la réaction chimique à l'interface :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D_1}{\sigma \delta} \cdot \frac{A}{\sigma} \cdot (C - C_i) \dots\dots\dots \text{E-I-8}$$

$$C_i = 0$$

et donc
$$\frac{dn}{dt} = -K_1 \cdot A \cdot C \dots\dots\dots \text{E-I-9}$$

3) Diffusion à travers une couche de produit :

La vitesse de la réaction dépend de la porosité du produit formé si un produit solide est formé par la réaction. La vitesse en est fortement modifiée, et les réactifs doivent diffuser à travers la couche non poreuse lorsque le produit est non-poreux. Ce phénomène se produit au cours du lessivage des sulfures, Dans le cas contraire, la vitesse de la réaction n'est pas affectée par le revêtement et les réactifs arrivent simplement à l'interface.

La cinétique d'attaque est contrôlée par la diffusion d'une espèce à travers cette couche résultante. Le soufre dégagé forme une couche adhérente et imperméable à la surface du sulfure.

il vient :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{AD_s}{\sigma} \cdot \frac{\delta C}{\delta r} \dots\dots\dots \text{E-I-10}$$

Soit r : rayon du noyau inattaqué

r_0 : rayon initial du noyau

D_s : est le coefficient de transfert en phase solide

σ : est un coefficient stœchiométrique.

Pour une couche de produit insoluble d'épaisseur r_0-r et à état que ne dépend pas du temps ($\frac{dn}{dt}$ constant de r à r_0 à t donné) cette équation s'intègre en C et r :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{AD_s}{\sigma} \cdot \frac{r_0 r}{r_0 - r} \dots\dots\dots \text{E-I-11}$$

Sachant que la concentration en réactif qui diffuse est égale à zéro à la surface du noyau inattaqué et constante dans la zone mélange au cours de la réaction, et en exprimant a en fonction du volume molaire apparent V^* du réactif solide et de r , il vient :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{V^* D_s}{\sigma} \cdot \frac{C_m r_0}{(r_0 - r)r} \dots\dots\dots \text{E-I-12}$$

le taux de dissolution α étant exprimé en fonction du rayon de la particule suivant $\alpha = \frac{1-r^3}{r_0^3}$,

l'intégration de cette équation donne :

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 2 \frac{V^*}{\sigma} D_s \frac{C_m}{r_0^2} t \dots\dots\dots \text{E-I-13}$$

4) Modèles mixtes :

Les phénomènes mentionnés ci-dessus combinent souvent leurs efforts pour imposer une cinétique ou agissant dans des taux de dissolution ou des domaines de température voisins. Les modèles mixtes sont représentés par une réaction globale [68] qui tient compte des trois étapes.

Les trois étapes peuvent s'écrire comme suit :

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4\pi r_0^2}{\sigma} D_1 \frac{C_m - C_s}{\delta} \dots\dots\dots \text{E-I-14}$$

pour la diffusion à travers une couche limite de liquide d'épaisseur δ

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{4\pi r_0^2}{\sigma} D_s \frac{C'_s - C_s}{r_0 - r} \dots\dots\dots \text{-I-15}$$

pour la diffusion à travers une couche de produit d'épaisseur $r_0 - r$:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 K_c C_s \dots\dots\dots \text{E-I-16}$$

pour la réaction chimique de surface d'ordre un par rapport à un réactif.

n : nombre de moles de métal dissous

r : rayon du noyau inattaqué des particules assimilées à des sphères à l'instant t

r_0 : rayon initial

D_1 : coefficient de diffusion en phase liquide du réactif dont le transfert gouverne la cinétique.

D_s : coefficient de transfert en phase solide

K_c : constante cinétique de la réaction chimique.

C_s : concentration du réactif à la surface du noyau inattaqué

C_s' : concentration du réactif à la surface externe de la particule

C_m : concentration du réactif dans la zone de mélange qui est supposée constante au cours de la réaction.

La combinaison de ces trois relations par élimination des concentrations aux interfaces C_s et C_s' qui sont inconnues, donne par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-4\pi r_0^2 D_1 C_m}{r\delta \left(1 + \frac{r_0(r_0-r)}{\sigma r D_s} + \frac{D_s r_0^2}{\sigma \delta K_c r^2}\right)} \dots\dots\dots \text{E-I-17}$$

Le taux de dissolution α est remplacé par Le rayon r du noyau inattaqué. L'équation du modèle mixte est déduit par l'intégration de cette relation en t et α :

$$\frac{\sigma \delta}{D_1} + 3\sigma \frac{r_0}{2D_s} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}\right) + \frac{1}{K_c} (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) = \frac{3CV^*}{r_0} t \dots\dots\dots \text{E-I-18}$$

Les deux étapes caractéristiques des contrôles mixtes sont la réaction chimique et la diffusion à travers une couche de produit insoluble.

Un tel modèle a été appliqué pour la lixiviation de la galène [69] et pour l'étude de la dissolution de la chalcopryrite sans oxygène en milieu chlorure [70] ou par de l'oxygène dissous en milieu sulfurique [71].

Ce modèle ne sera donc pas appliqué dans notre étude car les observations au microscope électronique à balayage ont montré que les particules de Sphalérite n'ont pas une granulométrie bien définie et le modèle mixte demande des poudres de granulométries bien définies. Les grains ayant tendance à s'agglomérer entre eux car le diamètre initial des particules varie de quelques microns à une centaine, un tamisage est très difficile.

Le processus de dissolution d'un grain pris séparément correspond cependant à des mécanismes analogues à ceux décrits, le gaz actif dissous en phase aqueuse par l'oxygène, mais aussi par l'hydrogène sulfuré en tant que produit de la réaction, la couche de produit recouvrant le noyau inattaqué est le soufre liquide, le liquide est la phase aqueuse sulfurique, le solide est représenté par la sphalérite. L'azote présent dans la phase aqueuse est inerte du point de vue réactionnel.

I-3-3-Influence de la géométrie

La vitesse de dissolution, dans une solution à acidité constante pour un solide de grain de forme et de taille identique, peut s'exprimer en :

$$V_r = \frac{-dM}{dt} = K \cdot A \cdot C \dots\dots\dots \text{E-I-19}$$

A : fonction de la surface du solide

L'évolution cinétique de la dissolution est régie par la loi de variation de l'aire du solide si les divers paramètres (pression, température, agitation ...) sont constants dans le temps. Les grains sont répartis en trois catégories suivant leurs formes :

- a. grain en forme de disque lamelle
- b. grains sphériques
- c. grains cylindriques ou en forme de fil

a. Grains sphériques :

La constante de la vitesse d'avance de l'interface réactionnelle se traduit par une réduction homothétique à la vitesse constante, la surface diminue avec le temps. Ces grains correspondent à des sphères ou des solides circonscriptibles à des polyèdres.

L'intégration de l'équation (E-I-19) conduit alors à la relation :

$$3 \left(M_0^{\frac{1}{3}} - M^{\frac{1}{3}} \right) = K' \cdot t \dots\dots\dots \text{E-I-20}$$

avec
$$K' = K \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{3}{4\pi \cdot \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots \text{E-I-21}$$

ρ : masse volumique du solide.

b. Grain en forme de disque lamelle

Les grains sont cylindriques et de faible hauteur devant le diamètre des bases. La surface restant constante pendant la réaction. L'intégration de l'équation (E-I-19) donne alors

$$M_0 - M = K \cdot A \cdot C \cdot t \dots\dots\dots \text{E-I-22}$$

M_0 étant la masse de solide à l'instant initial.

c. Grains cylindriques ou en forme de fil :

Les grains sont supposés cylindriques et de grande longueur devant le diamètre. L'intégration de l'équation (E-I-19) conduit ici à :

$$2 \left(M_0^{\frac{1}{2}} - M^{\frac{1}{2}} \right) = K'' \cdot x \dots \dots \dots \text{E-I-23}$$

Avec
$$K'' = 2K \cdot \left(\frac{\pi L}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \dots \dots \dots \text{E-I-24}$$

L : longueur moyenne des grains.

d. Expression générale de l'équation cinétique en fonction de la forme des grains :

La participation de géométrie des grains à la cinétique de dissolution peut se traduire par la relation :

$$M_0^n - M^n = a \cdot t \dots \dots \dots \text{E-I-25}$$

a : est une constante

n : a les valeurs suivantes par des formes idéales de grains :

1 pour un disque ou une lamelle mince

2 pour une sphère

3 pour un cylindre ou un fil.

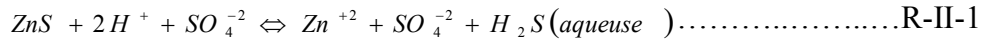
Chapitre II

**ETUDE DE LA REACTION DE
DISSOLUTION DE LA SPHALERITE
EN L'ABSENCE D'OXYGENE**

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

II-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

En l'absence d'oxygène, la réaction de dissolution de la sphalérite dans une solution aqueuse d'acide sulfurique est:



La constante d'équilibre de la réaction (1) est égale à :

$$K_{a(1)} = \frac{a_{Zn^{+2}} \cdot a_{H_2S(aqueuse)}}{a_{H^2} \cdot a_{ZnS}} = \dots\dots\dots E- II-1a$$

avec a l'activité des corps considérés.

Puisque la sphalérite est sous forme solide, son activité est égale à 1.

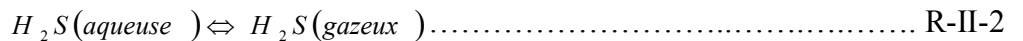
En faisant intervenir les coefficients d'activité, il vient pour la constante $K_{a(1)}$:

$$K_{a(1)} = \frac{([Zn^{+2}])([H_2S(aqueuse)])}{([H^+]^2)} \cdot \frac{\gamma_{Zn^{+2}} \cdot \gamma_{H_2S}}{\gamma_{H^2}} \dots\dots\dots E- II-1b$$

avec

- γ : coefficient d'activité du corps considéré
- $[]$: Concentration du corps considéré.

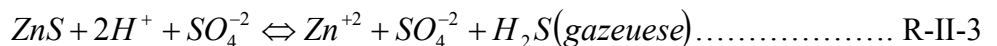
La réaction (R-II-2) correspond à l'équilibre d'absorption de l'hydrogène sulfuré entre la phase aqueuse et la phase gazeuse :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit donc :

$$K_{a(2)} = \frac{a_{H_2S(gazeuse)}}{a_{H_2S(aqueuse)}} \dots\dots\dots E- II-2$$

En sommant les équations des réactions (R-II-1) et (R-II-2), on obtient l'équation de réaction :



Dont la constante d'équilibre est :

$$K_{a(3)} = \frac{a_{Zn^{+2}} \cdot a_{H_2S(gazeuse)}}{a_{H^2} \cdot a_{ZnS}} \dots\dots\dots E- II-3$$

Les coefficients d'activité ont été déterminés en exploitant les grandeurs thermodynamiques des électrolytes données par PITZER et ses collaborateurs.

II-1-Modèle thermodynamique.

Les électrolytes jouent un rôle important dans beaucoup d'applications qui se produisent typiquement dans les domaines de la lixiviation des minerais, dans les domaines de la corrosion, de la lutte contre la pollution de l'eau, la transformation des produits alimentaires, et le traitement de pétrole. Des tentatives nombreuses ont été faites pour développer des modèles pour représenter les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

Pitzer et al. [72-77] Ont développé un modèle de calcul des propriétés des électrolytes à partir d'une analyse améliorée du modèle de DEBYE HUCKEL et de modèles semi numériques. Ce modèle relie les forces intermoléculaires et la distribution des ions à la pression osmotique et tient compte de l'influence des forces à courte distance dans les interactions binaires. Les équations obtenues ressemblent à celles de GUGGENHEIM .

Il est bien connu que beaucoup de propriétés thermodynamiques peuvent être déduites de l'équation d'énergie d'excès de Gibbs. L'équation générale pour cette énergie d'excès est la suivante :

$$\frac{G^E}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots\dots\dots E- II-4$$

Où encore : $G^{ex} = n_w V_m RT(1 - \zeta + \ln \gamma^\pm) \dots\dots\dots E- II-5$

avec

- G^E : énergie d'excès de Gibbs (J)
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue (K)
- n_w : nombre de moles de solvant
- n_i, n_j, n_k : moles de soluté i,j,k
- M_w : masse moléculaire du solvant
- $f(I)$: terme décrivant l'effet des forces électrostatiques (coulombiennes) à longue distance entre les ions comme une fonction de la température. Cette fonction tient compte des

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

effets de sphère dure de la théorie de Debye-Hückel. Elle est exprimée en fonction de la force ionique I:

$$f(I) = -A^{\varphi} \left(\frac{4I}{b_p} \right) [\ln (1 + b_p \sqrt{I})] \dots\dots\dots \text{E- II-6}$$

avec

- b_p : paramètre ajustable, qui a été optimisé et pris égal à $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ pour toutes les températures et tous les solutés. Il est théoriquement relié à la distance à partir de laquelle les importantes forces répulsives ion-ion marquent leurs effets.
- A^{ζ} : constante usuelle de Debye-Hückel pour le calcul du coefficient osmotique, son expression générale est : $A^{\zeta} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 P_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots \text{E- II-7}$

avec

- N_0 : nombre d'Avogadro
- P_w : masse volumique du solvant
- D : constante diélectrique statique de l'eau pure
- K : constante de BOLTZMANN

La figure (II-1) donne les valeurs de A^{ζ} fournies par PITZER pour des températures comprises entre 0 et 250°C.

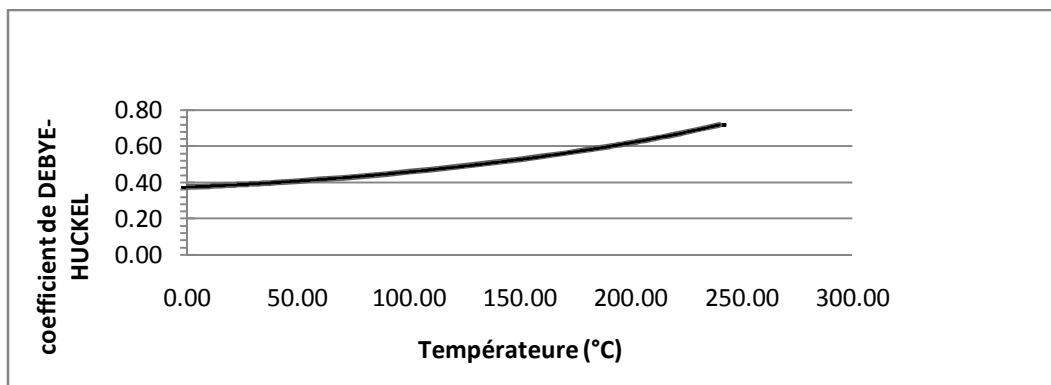


Figure (II-1) Paramètre de DEBYE-HUCKEL pour le calcul du coefficient osmotique en fonction de la température.

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter A^{ζ} en fonction de la température en degré Celsius « figure (II-1) »

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$A^{\pm} = 3,796510^{-1} + 4,419710^{-4} \theta + 4,696710^{-6} \theta^2 - 1,77810^{-8} \theta^3 + 3,885810^{-11} \theta^4 \dots\dots\dots \text{E- II-8}$$

Avec $R^2 = 1$

- v : nombre d'ions en solution
- m : molalité de l'espèce considérée
- ζ : coefficient osmotique
- γ^{\pm} : coefficient d'activité moyen
- $\lambda_{ij}(I)$: est terme incluant des coefficients du second ordre β_{ij} assimilés à des

coefficients du viriel du second ordre, pour décrire les effets des forces à courte distance entre les ions i et j (kg/mol). Ce paramètre est déterminé de façon différente en fonction des paires électrolytiques et son expression a été bien établie [74-77] :

- pour *des électrolytes 1-n (1-1, 1-2, 2-1, etc)* :

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_{1I}^2} [1 - (1 + \alpha_1\sqrt{I})e^{(-\alpha_1\sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E- II-9}$$

$\alpha_1 = 2$ pour la plupart des électrolytes sauf pour les électrolytes 2-2 .

- pour *des électrolytes 2-2* :

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_{2I}^2} [1 - (1 + \alpha_2\sqrt{I})e^{(-\alpha_2\sqrt{I})}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_{3I}^2} [1 - (1 + \alpha_3\sqrt{I})e^{(-\alpha_3\sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E- II-10}$$

Avec $\alpha_2 = 12$ et $\alpha_3 = 1,4$

Les propriétés de ces coefficients du viriel du second ordre sont les suivantes :

- $\beta_{ij} = \beta_{ji}$;
- $\beta_{ij} = \beta_{ji} = 0$ si i et j sont des ions de même signe. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que les forces de répulsion de Coulomb entre ions de même signe empêchent les interactions entre ions ;

- μ_{ijk} : est un terme décrivant les interactions triples entre les espèces i , j et k (kg²/mole). L'influence de la force ionique sur ce terme est négligée et $\mu_{ijk} = 0$ si i , j , k sont trois espèces de même signe. Ce terme peut devenir important pour des concentrations élevées.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Les coefficients λ_{ij} et μ_{ijk} sont analogues à des seconds et troisièmes coefficients du viriel car ils représentent les effets des forces à courte distance entre respectivement 2 et 3 ions. Ces paramètres ajustables sont spécifiques pour chaque sel et ils sont obtenus par une méthode des moindres carrés sur les coefficients osmotiques et les coefficients d'activité pour des électrolytes aqueux. Tous ces paramètres sont dépendants de la température.

Pitzer suppose que les matrices λ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques c'est-à-dire que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik}$.

La dérivée partielle de G^E par rapport à n_i donne l'expression de coefficient d'activité γ_i :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta(\frac{G^E}{RT})_{T,P,n_i \neq j}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots\dots\dots \text{E-II-11}$$

dans laquelle

• la fonction $\frac{df(I)}{dI}$, dérivée de l'expression (E- II-6), est une fonction de la force ionique [74,77] :

$$f' = \frac{df(I)}{dI} = -2A^\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b_p\sqrt{I}} + \frac{2}{b_p} \ln(1 + b_p\sqrt{I}) \right] \dots\dots\dots \text{E-II-12}$$

$\frac{d\lambda_{jk}}{dI} = \lambda'_{ij}$ est calculé en prenant les dérivées appropriées de (E- II-9) et (E- II-10) :

Pour des électrolytes 1-n (1-1, 1-2, 2-1, etc)

$$\lambda'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{4I^2} [-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I)e^{(-2\sqrt{I})}] \dots\dots\dots \text{E-II-13}$$

Pour des électrolytes 2-2

$$\lambda'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_2\sqrt{I} + 72I)e^{(-\alpha_2\sqrt{I})}] + \frac{2\beta_{ij}^{(3)}}{\alpha_3^2 I^2} [-1 + (1 + \alpha_3\sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2}{2} I)e^{(-\alpha_3\sqrt{I})}] \dots\dots \text{E-II-14}$$

Les paramètres d'interaction binaire β_{ij} , sont des valeurs empiriques et ajustables qui dépendent du système étudié.

A l'électrolyse neutre MX de type 1-1,2-1,3-1 ou k-1 (par exemple NaCl, BaCl₂, AlCl₃ ou ThCl₄) en présence d'autres électrolytes, correspond la relation suivante :

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$\ln \gamma_{MX} = \nu^{-1} (\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X) = \left(\frac{|Z_M Z_X|}{2} \right) f' + \left(\frac{2}{\gamma} \right) \sum_j m_j (\nu_M \lambda_{Mj} + \nu_X \lambda_{jX}) + \sum_{ij} m_j m_k \left[\left(\frac{|Z_M Z_X|}{2} \right) (\lambda_{jk})' + 3(\nu_M \mu_{Mjk} + \nu_X \mu_{jkX}) \right] \dots \text{E-II-15}$$

ν_M, ν_X : nombres d'ions M, X dans le sel neutre

Z_M, Z_X : charges des ions M et X

$$\nu = \nu_M + \nu_X$$

L'exploitation de cette relation est possible grâce aux transformations apportées par les quantités observables suivantes :

$$F = \frac{1}{2f'} = -A^\zeta \left[\frac{I^\pm}{1 + b_p I^\pm} + \frac{2}{b_p} \ln(1 + b_p I^\pm) \right] \dots \text{E-II-16}$$

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| \lambda_{MM} + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| \lambda_{XX} = B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} [1 - (1 + \alpha I^\pm) \exp(-(\alpha I)^\pm)] \dots \text{E-II-17}$$

$$\begin{aligned} (B_{MX})' &= (\lambda_{MX})' + \left| \frac{Z_X}{2Z_M} \right| (\lambda_{MM})' + \left| \frac{Z_M}{2Z_X} \right| (\lambda_{XX})' \\ &= \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I^2} \left[-1 + (1 + \alpha I^\pm + \frac{1}{2\alpha^2 I}) \exp(-(\alpha I)^\pm) \right] \dots \text{E-II-18} \end{aligned}$$

$$\text{et } C_{MX} = \frac{C_{MX}^\zeta}{2|Z_M Z_X|^\pm} \dots \text{E-II-19}$$

$B_{MX}^{(0)}, B_{MX}^{(1)}$ sont des termes constantes pour un coefficient D et une température T donnés et tiennent compte des interactions à courte distance entre les paires d'ions M-X, M-M et X-X, et des forces indirectes avec le solvant.

C_{MX}^ζ est un coefficient qui traduit les interactions entre trois ions, son importance est significative aux fortes concentrations.

Dans le cas des électrolytes de type 2-2 , :

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$B_{MX} = B_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{(\alpha_2 I)} [1 - (1 + \alpha_2 I^\pm) \exp(-\alpha_2 I^\pm)] + \frac{2B_{MX}^{(2)}}{(\alpha_3 I)} [1 - (1 + \alpha_3 I^\pm) \exp(-\alpha_3 I^\pm)] \dots\dots\dots E-II-20$$

Fürst et Renon [78] proposent l'expression suivante, plus complète, comme équation «étendue» de Pitzer pour l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\frac{G^E}{M_w n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{ij} m_i m_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\sum_k m_k |z_k|) C_{ij} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \dots\dots\dots E-II-21$$

Dans cette équation, les paramètres du second-ordre sont écrits

- λ_{ij} si i et j sont deux ions de signes différents ;
- θ_{ij} si i et j sont des ions de même signe.

Les paramètres du troisième ordre :

- C_{ij} sont écrits uniquement pour deux ions de signes différents et traduisent des interactions entre un ion i et deux ions j ou entre deux ions j et un ion i ;

μ_{ijk} sont écrits pour trois ions différents avec $\mu_{ijk} = \mu_{kij} = \mu_{jki}$ et $\mu_{ikk} = 0$.

Toutes les matrices des paramètres λ_{ij} , C_{ij} , θ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques.

Seuls les paramètres λ_{ij} et C_{ij} peuvent être obtenus à partir des données sur des systèmes binaires. La détermination de θ_{ij} et μ_{ijk} est réalisée à partir de données sur des systèmes incluant une solution de deux ou plusieurs électrolytes.

Deux hypothèses simplificatrices de Pitzer ont été retenues à savoir :

- seul le paramètre λ_{ij} dépend de la force ionique ;
- $\mu_{ijk} = 0$ si i, j, k sont trois espèces de même signe.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

La dérivée partielle de l'expression pour GE conduit à l'expression suivante du coefficient d'activité des ions :

$$\ln \gamma_i = \frac{\delta \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{T,P,n_i \neq j}}{\delta n_i} = \frac{z_i^2}{2} \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{ij} m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \frac{d\lambda_{jk}}{dI} m_j m_k + 2 \sum_j \theta_{ij} m_j + \frac{|z_i|}{2} \sum_j \sum_k C_{jk} m_j m_k + \sum_j (\sum_k m_{k|z_k|}) C_{ij} m_i + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \dots \text{E-II-22}$$

Puisqu'on néglige la dépendance par rapport à la force ionique des paramètres θ_{ij} et μ_{ijk} alors les deux dérivées $\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dI}$ et $\dot{\mu} = \frac{d\mu}{dI}$ sont nulles.

La fonction $f = \frac{df(I)}{dI}$ est présentée en (E-II-12) et les paramètres $\lambda_{ij}, \dot{\lambda}_{ij} = \frac{d\lambda_{ij}}{dI}$ sont définis précédemment ;

le terme C_{ij} est défini par : $C_{ij} = \frac{c_{ij}^\Phi}{2\sqrt{|z_i z_j|}} \dots \text{E-II-23}$

- C_{ij}^Φ est un paramètre ajustable.

Ces paramètres C_{ij}^Φ , dépendant d'interactions triples, sont importants uniquement pour les hautes concentrations (habituellement supérieures à 2 mol/kg) [79] des règles de mélange régissent les paramètres ternaires [80]

$$\mu_{ijk} = \frac{1}{2} (\mu_{ijj} + \mu_{ikk}) \dots \text{E-II-24}$$

$$\mu_{iij} = \mu_{ijj} \dots \text{E-II-25}$$

Ces valeurs de μ_{iij} et μ_{ijj} sont reliées aux paramètres C_{ij}^Φ par les relations suivantes :

- Pour un sel 1-1 : $(\mu_{iij} + \mu_{ijj}) = \frac{1}{3} C_{ij}^\Phi \dots \text{E-II-26}$

- pour un sel 1-2 : $(2 \mu_{iij} + \mu_{ijj}) = \frac{\sqrt{2}}{3} C_{ij}^\Phi \dots \text{E-II-27}$

Il faut remarquer que pour des solutions multi-électrolytiques, certains auteurs [79] ont prouvé que les paramètres θ_{ij} et μ_{ijk} ont un très faible effet (inférieur à 3 %) sur la valeur de l'énergie d'excès de Gibbs et par conséquent sur les valeurs des coefficients d'activité.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Dans des systèmes électrolytiques avec des solutés moléculaires, les seconds et troisièmes coefficients de viriel intervenant dans l'équation de base de Pitzer, doivent être considérés pour les interactions molécule-ion et molécule-molécule.

Les extensions suivantes des paramètres d'interaction de Pitzer sont réalisées :

- les paramètres du second-ordre λ_{ij} et doivent inclure les interactions molécule-molécule et molécule-ion ;
- les paramètres du troisième ordre μ_{ijk} sont étendus aux interactions molécule-molécule-molécule.

L'expression générale du coefficient d'activité pour un mélange d'électrolytes tel que celui qui est étudié ici avec H₂SO₄-ZnSO₄ donc :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{MX} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + (2(\frac{v_M}{v}) \sum_a m_a [B_{Ma} + (\sum_z m_z) C_{Ma} + (\frac{v_X}{v_M}) \theta_{Xa}] \\ & + (2(\frac{v_X}{v}) \sum_c m_c [B_{cX} + (\sum_z m_z) C_{cX} + (\frac{v_M}{v_X}) \theta_{MC}] + \\ & \sum_c \sum_a m_c m_a (|Z_M Z_X| (B_{Ca})^\gamma + v^{-1} [2v_M Z_M C_{Ca} + v_M \psi_{MCa} + v_X \psi_{CaX}]) \dots\dots\dots \text{E-II-28} \\ & + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} [(\frac{v_X}{v}) \psi_{cc'X} + |Z_M Z_X| (\theta_{cc'})^\gamma] + \\ & \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [(\frac{v_M}{v}) \psi_{Maa'} + |Z_M Z_X| (\theta_{aa'})^\gamma] \end{aligned}$$

c et c' sont des indices représentant tous les cations

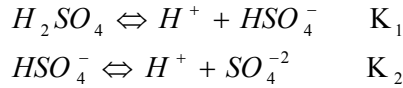
a et a' sont des indices représentant tous les anions

ψ et θ sont des paramètres ayant un très faible effet, ils sont négligés.

II-2-Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique

II-2-1-Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique seul

L'acide sulfurique est dissocié selon les équilibres



La constante d'équilibre est liée à l'énergie libre standard de la réaction par la relation de VANTHOOF :

$$e^{\frac{\Delta G^0}{RT}} = K \dots\dots\dots E-II-29$$

Pourbaix [81] a donné les valeurs des énergies libres standards des espèces H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} et H^+ :

$$\Delta G_{HSO_4^-}^0 = -752.87 \text{ kJ.mol}$$

$$\Delta G_{H_2SO_4}^0 = -741.99 \text{ kJ.mol}$$

$$\Delta G_{SO_4^{2-}}^0 = -741.99 \text{ kJ.mol}$$

Il vient :

$$\begin{aligned} K_1 &= e^{\left(\frac{\Delta G_{HSO_4^-}^0 - \Delta G_{H_2SO_4}^0}{RT}\right)} = 80,72 & \dots\dots\dots E-II-30 \\ K_2 &= e^{\left(\frac{\Delta G_{SO_4^{2-}}^0 - \Delta G_{HSO_4^-}^0}{RT}\right)} = 0,0125 \end{aligned}$$

La valeur faible de K_2 , nous amène à le prendre en compte.

Selon les méthodes de mesure utilisés Pitzer et al [72] donne une valeur pour $k_2=0.0105$, cette valeur adoptée sera utilisée dans les calculs suivants.

Seul le second équilibre de dissociation sera pris en compte



La valeur K_1 est très élevée ce qui se traduit par un fort déplacement de l'équilibre vers la formation de HSO_4^- et H^+ . Donc on admettra que la première dissociation de l'acide sulfurique est totale.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, les espèces réagissant sont H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} , donc pour l'équation de Pitzer l'acide sulfurique avec les anions HSO_4^- et SO_4^{2-} et les cations H^+ , constituent un électrolyte mixte.

Le modèle de Pitzer oblige l'emploi des molalités.

La relation molalité – concentration s'écrit sous forme [68] :

$$m = \frac{1000C}{1000\rho - MC} \dots\dots\dots E-II-31$$

Avec

m : molalité stœchiométrique en acide sulfurique.

ρ : est la masse volumique de la solution

M : est la masse molaire du soluté

C : est la concentration du soluté

En raisonnant sur le second équilibre de la dissolution de l'acide sulfurique et de faibles concentrations, la molalité est voisine de la concentration.

La constante d'équilibre de dissolution de l'acide sulfurique est alors :

$$k_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \cdot \frac{\gamma_H \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4}} = \frac{m_H m_2}{m_1} \cdot \frac{\gamma_H \gamma_{SO_4^2}}{\gamma_{HSO_4}} \dots\dots\dots E-II-32$$

d'où

$$m_H = \frac{K_2 m_1}{\frac{m_2}{\left(\frac{\gamma_H \gamma_{SO_4^2}}{\gamma_{HSO_4^-}}\right)}} \dots\dots\dots E-II-33$$

La concentration des ions sulfates en solution nous permet d'écrire :

$$m = m_1 + m_2 \text{ donc } m_2 = m - m_1 \dots\dots\dots E-II-34$$

en raison de la neutralité électrique de la solution

$$m_H = m_1 + 2m_2 \dots \dots \dots \text{E-II-35}$$

avec

m_1 : molalité en HSO_4^-

m_2 : molalité en SO_4^{-2}

m_H : molalité en H^+

d'où $m_1 = 2m - m_H \dots \dots \dots \text{E-II-36}$

Du point de vue du modèle de Pitzer, l'acide sulfurique en solution peut être considéré comme la somme de deux ions H^+ et d'un ion SO_4^{-2} en présence de HSO_4^- , ou comme la somme d'un ion H^+ et d'un ion HSO_4^- en présence de SO_4^- . Les deux expressions résultant de ces hypothèses seront liées par l'équilibre de dissolution (équation E-II-28).

1/ appliquons l'équation (E-II-28) au couple d'ions H^+ , HSO_4^- en présence d'ions SO_4^- .

On pose $M = \text{H}^+$ $Z_M = 1$; $\nu_M = 1$

$X = \text{HSO}_4^-$ $Z_X = 1$; $\nu_X = 1$

$\nu = \nu_M + \nu_X = 2$

Les anions indicés a sont HSO_4^- et SO_4^{-2}

Les cations indicés C sont H^+

HSO_4^- est indicé 1

SO_4^{-2} est indicé 2

On a

$$\sum m_z = m_1 + 2m_2 = m_H, \dots \dots \dots \text{E-II-37}$$

L'équation (E-II-28) devient :

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$\ln \gamma_{H_2SO_4} = 2f^\gamma + \frac{4}{3}m_2[B_{H_2} + m_H C_{H_2}] + \frac{4}{3}m_1[B_{H_1} + m_H C_{H_1}] + \frac{2}{3}m_H[B_{H_2} + m_H C_{H_2}] \\ + m_2m_H \left[2B'_{H_2} + \frac{4}{3}C_{H_2} \right] + m_1m_H \left[2B'_{H_1} + \frac{4}{3}C_{H_1} \right] \dots\dots\dots E-II-38$$

Pitzer a montré que $B_{H_2}^{(1)}$ est négligeable pour la détermination du coefficient d'activité, l'expression de B_{H_2} égale à $B_{H_2}^{(0)}$. De bons résultats sont obtenus soit avec la combinaison $B_{H_2}^{(0)}$ et C_{H_2} , soit avec la combinaison C_{H_1} et C_{H_2} , mais la première a été adoptée car elle est la meilleure. Il en résulte que $C_{H_1} = 0$. Le terme B'_{H_2} est nul puisque qu'il représente la dérivée par rapport à la force ionique d'un terme $B_{H_2}^{(0)}$ indépendante de I.

$$\ln \gamma_{H_2SO_4} = f^\gamma + (m_1 + m_H)B_{H_1} + m_2B_{H_2}^{(0)} + 2m_2m_H C_{H_2} + m_1m_H B'_{H_1} \dots\dots\dots E-II-39$$

l'espèce H_2SO_4 étant supposée constituée des ions H^+ et HSO_4^- , la relation (E-II-15) permet d'écrire : $\ln \gamma_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} \ln \gamma_H \ln \gamma_{HSO_4}$ d'où

$$\ln \gamma_H \ln \gamma_{HSO_4} = 2f^\gamma + 2(m_1 + m_H)B_{H_1} + 2m_2B_{H_2}^{(0)} + 4m_2m_H C_{H_2} + 2m_1m_H B'_{H_1} \dots\dots\dots E-II-40$$

2/ appliquons l'équation (E-II-28) au couple d'ions H^+ , SO_4^{-2} en présence d'ions HSO_4^- :

On pose $M=H^+$ $Z_M=1$; $\nu_M=2$

$X=SO_4^{-2}$ $Z_X=2$; $\nu_X=1$

$$\nu = \nu_M + \nu_X = 3$$

Les indices seront :

a pour les anions HSO_4^- et SO_4^{-2}

C pour le cation H^+

HSO_4^- est indicé 1

SO_4^{-2} est indicé 2

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Puisque H_2SO_4 supposée constituée de deux ions H^+ et d'un ion SO_4^{-2} , la relation (E-II-15) permet d'écrire :

$$\ln \gamma_{H_2SO_4} = \frac{1}{3} (2 \ln \gamma_H + \ln \gamma_{SO_4}) \quad \text{Soit} \quad 3 \ln \gamma_{H_2SO_4} = \ln(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}) \quad \dots\dots\dots \text{E-II-41}$$

Les hypothèses simplificatrices concernant $B_{H_2}^{(0)}$, C_{H_2} étant faites, on a :

En applique l'équation (E-II-41) on obtient la relation :

$$\ln(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}) = 6f^\gamma + 4m_1 B_{H_1} + (4m_2 + 2m_H) B_{H_2}^{(0)} + (8m_2 + 2m_H) m_H C_{H_2} + 6m_1 m_H B'_{H_1} \quad \dots\dots\dots \text{E-II-42}$$

Les relations (E-II-40 et E-II-42) est compatibles avec l'équilibre de dissolution, ilen développe l'équation du produit des coefficients d'activité de l'équation (E-II-33)

$$\ln(\gamma_{H^+}^2 \gamma_{SO_4} - \ln \gamma_{H^+} \gamma_{HSO_4^-}) = \ln\left(\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4^-}}\right) = 4f^\gamma + 2(m_1 - m_H) B_{H_1} + 2(m_2 + m_H) B_{H_2}^{(0)} + 2(2m_2 + m_H) B_{H_2}^{(0)} + 2(2m_2 + m_H) m_H C_{H_2} + 4m_1 m_H B'_{H_1} \quad \dots\dots\dots \text{E-II-43}$$

Cette équation nous permet de calculer la molalité de H^+ (E-II-34)

$$m_H = \frac{\frac{K_2 m_1}{m_2}}{\left(\frac{\gamma_H \gamma_{SO_4^{-2}}}{\gamma_{HSO_4^-}}\right)}$$

Pitzer [73] fournit les équations suivantes, dépendant de la température :

$$\begin{aligned} \ln k_2 &= -14,0321 + \frac{2825,2}{T} \\ B_{H_1}^{(0)} &= 0,05584 + \frac{46,040}{T} \\ B_{H_1}^{(1)} &= -0,65758 + \frac{336,514}{T} \\ B_{H_2}^{(0)} &= -0,32806 + \frac{98,607}{T} \\ C_{H_2} &= 0,25333 - \frac{63,124}{T} \end{aligned}$$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Les coefficients de l'équation (E-II-43) font intervenir la force ionique I de la solution ou :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

m_i est la molalité de l'ion considéré de charge Z_i .

Pour une solution sulfurique aqueuse, les espèces ioniques en présence sont : H^+ , HSO_4^- et SO_4^{2-} .

D'où $I = \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 2^2$ E-II-44

Le terme $\ln\left(\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{SO_4^-}}{\gamma_{HSO_4^-}}\right)$ qui intervient dans l'expression (E-II-32) de la constante de dissolution

dépend de la molalité m_H en ion H^+ par l'équation(E-II-33). Le calcul se fait par la méthode JACOBIEN en fixant une molalité initiale m_H légèrement supérieure à la molalité initiale en acide sulfurique. L'équation (E-II-19) permet le calcul d'une nouvelle valeur de la molalité. Un test de comparaison de la valeur nouvellement calculée et de la valeur précédente, affine le résultat à au moins 10^{-6} mol.kg⁻¹ près. L'organigramme et le programme de calcul sont élaborés en langage Fortran permettant ainsi de calculer la molalité en ion H^+ de solution aqueuse d'acide sulfurique de molalité initiale comprise entre 0.01 et 5 mol kg⁻¹, pour des températures comprises entre 25°C et 210°C.

Une molécule d'électrolyte se représente par la formule chimique $A_{\nu^+} B_{\nu^-}$ (activité a_2)

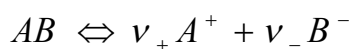
Avec

ν^- : nombre d'ions de charge négatif

ν^+ : nombre d'ions de charge positif

La condition d'électroneutralité impose : $\nu^+ Z_+ + \nu^- Z_- = 0$

Pour des électrolytes non symétriques se dissociant selon l'équilibre



Sa constante d'équilibre $k = \frac{a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-}}{a_2}$ ne dépend que de la température.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

On désigne par a^\pm l'activité moyenne de l'électrolyse, qui est la moyenne géométrique des activités individuelles des ions.

$$a^\pm = (a_+^{v^+} \cdot a_-^{v^-})^{\frac{1}{v}} = a_2^{\frac{1}{v}} \dots\dots\dots \text{E-II-45}$$

On définit parallèlement un coefficient d'activité moyen γ^\pm tel que :

$$\gamma^\pm = \frac{a^\pm}{m} = (\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{\frac{1}{v}} \dots\dots\dots \text{E-II-46}$$

On définit une molalité moyenne m_\pm d'après les relations

$$m_\pm^{v_\pm} = (m v^-)^{v^-} (m v^+)^{v^+} \dots\dots\dots \text{E-II-47}$$

Dans le cas de l'acide sulfurique : $a_+^{v^+} = (a_{H^+})^2$ et $a_-^{v^-} = a_{SO_4}$. il vient alors :

$$a_{H_2SO_4} = (a_{H^+})^2 \cdot a_{SO_4} \text{ et } a_2 = a_{H_2SO_4}^{\frac{1}{3}}$$

De la même façon, la relation (18) s'écrit $\gamma_\pm^v = \gamma_-^{v^-} \gamma_+^{v^+}$ soit pour l'acide sulfurique

$$\gamma_\pm^3 \cdot m_\pm^3 = (\gamma_H m_H)^2 (\gamma_{SO_4} m_{SO_4}) \dots\dots\dots \text{E-II-48}$$

L'expression (E-II-48) s'écrit finalement en supposant l'acide sulfurique totalement dissocié

$$4\gamma_\pm^3 m^3 = (\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}) (m_H^2 m_{SO_4}) \dots\dots\dots \text{E-II-49}$$

La relation $4\gamma_\pm^3 m^3 = \gamma_H^2 \gamma_{SO_4} m_H^2 m_2$ permet le calcul du coefficient d'activité moyen γ_\pm ; en effet la molalité en ions H^+ a été déterminée et on calcule $(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4})$ à l'aide de l'équation (E-II-49)

$$\ln(\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}) = 6F^\gamma + 4m_1 B_{H_1} + (4m_2 + 2m_H) B_{H_2}^{(0)} + (8m_2 + 2m_H) m_H C_{H_2} + 6m_1 m_H B'_{H_1} \dots\dots\dots \text{E-II-50}$$

La molalité en ions sulfurés m_2 en fonction de m et de m_H se déduit des expressions (E-II-34 et E-II-35)

$$m_2 = m_H - m \dots\dots\dots \text{E-II-51}$$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Les termes f^γ , B_{H_1} , B'_{H_1} , $B_{H_2}^{(0)}$ et m_H dépendent de la température. Le coefficient γ_{\pm} est déterminé entre 0 et 200°C. Les valeurs de $\gamma_{\pm}(T)$ pour les molalités allant de 0,01 à 5 mol.kg⁻¹.

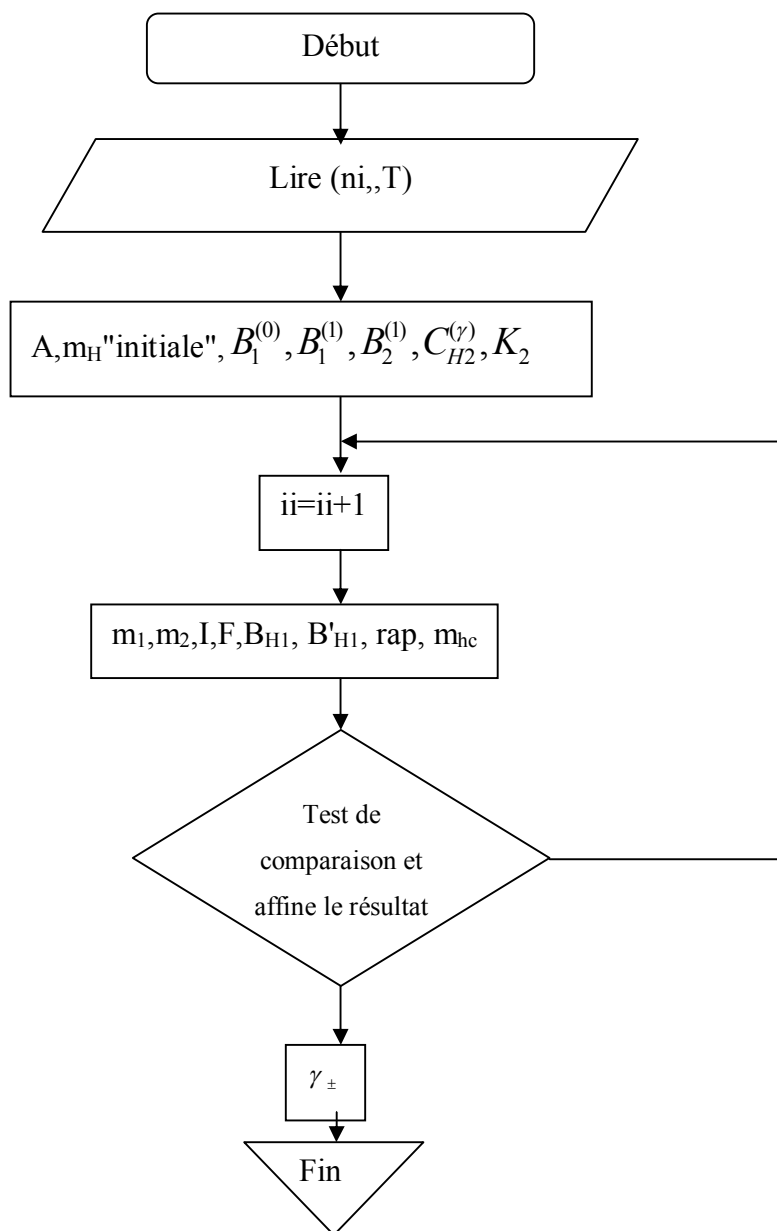


Schéma 1- Organigramme de calcul

II-2-1-1-Résultats et commentaires

La figure (II-2) donnant les molalités en ions H^+ pour différentes températures pour des molalités en acide sulfurique comprises entre 0.01 et 0.25.

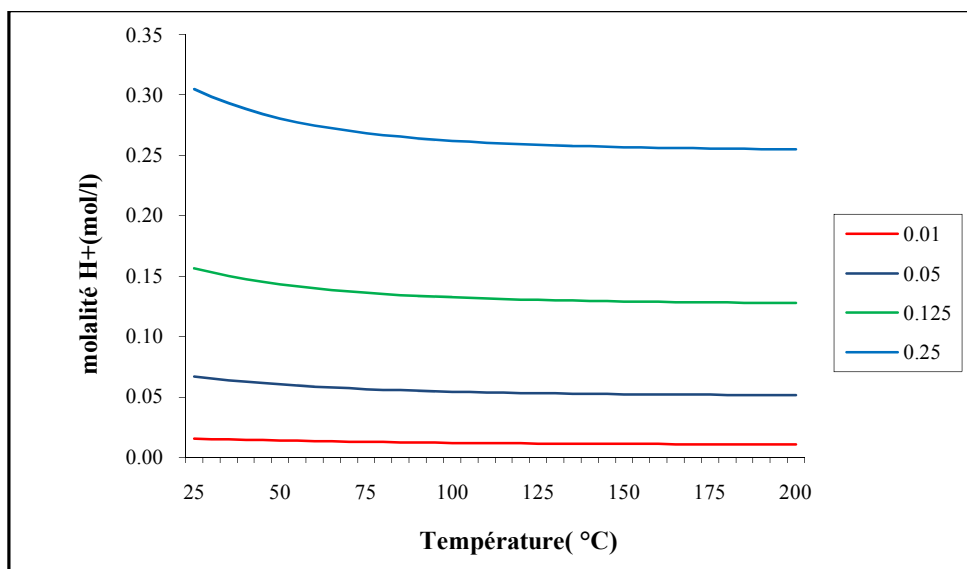


Figure (II-2) molalité en H^+ en fonction de la température pour des solutions aqueuses sulfuriques comprises entre 0.01 et 0.25

La figure (II-3) donnant les molalités en ions H^+ pour différentes températures pour des molalités en acide sulfurique comprises entre 0.5 et 5 mol kg^{-1}

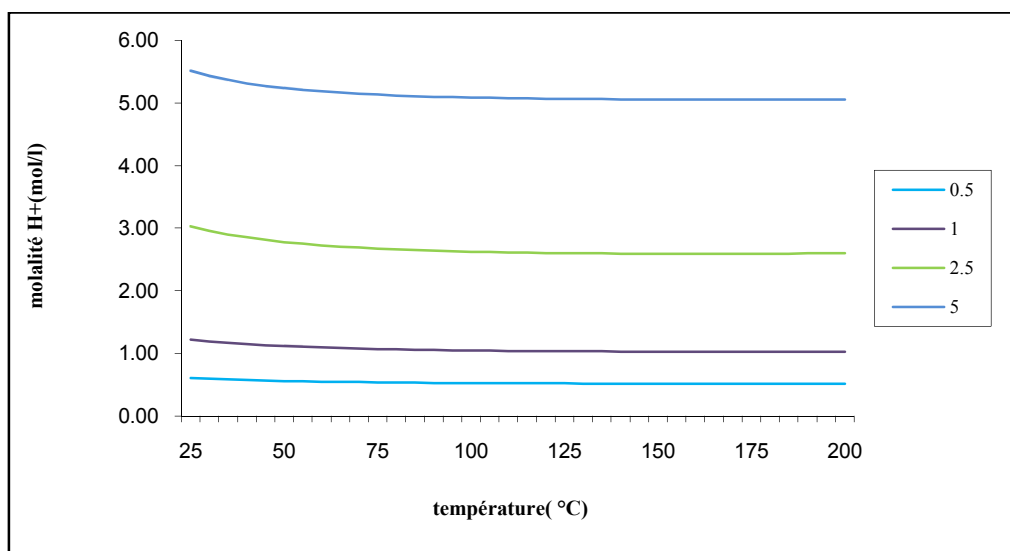


Figure (II-3) Molalité en H^+ en fonction de la température pour des solutions aqueuses sulfuriques comprises entre 0.5 et 5

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Pour des molalités supérieures à 1 mol.kg⁻¹ et des températures de 170°C - 200°C, la molalité en ions H⁺ passe par un minimum.

La figure (II-4)(molalité de H⁺) en fonction de (molarité de H₂SO₄) montre une dépendance pratiquement linéaire entre les deux molalités quelle que soit la température.

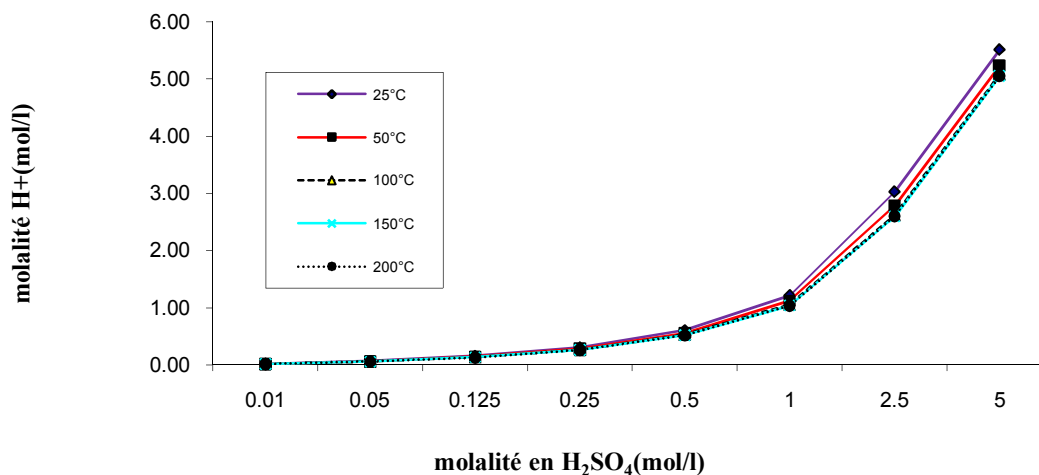


Figure (II-4) Molalité en H⁺ en fonction de la molalité en acide sulfurique à diverses températures

La figure (II-5) donne les valeurs de $\gamma_{\pm}(T)$ pour les molalités allant de 0,01 à 5 mol.kg⁻¹.

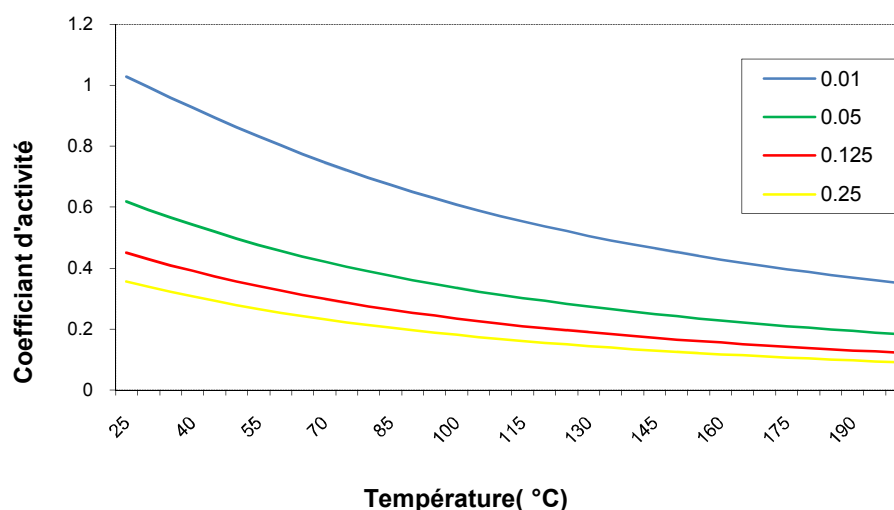


Figure (II-5) Coefficient d'activité stœchiométrique de l'acide sulfurique en fonction de la température pour des solutions aqueuses sulfuriques comprises entre 0.01 et 0.25

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Quelle que soit la molalité, le coefficient d'activité γ_{\pm} pour l'acide sulfurique diminue lorsque la température augmente.

Quelque soit la température, le coefficient d'activité moyen décroît d'abord fortement lorsque la molalité augmente jusqu'à 1 mol.kg^{-1} et il augmente ensuite légèrement.

II-2-1-2-Validation des résultats :

On peut comparer rapidement le résultat obtenu à 25°C avec ce que donnerait un calcul de la concentration en ions H^+ en ne prenant pas en compte les coefficients d'activité et l'influence des ions les uns sur les autres.

Soit m : concentration stœchiométrique en acide sulfurique

m_{H} : concentration en ion H^+ à l'équilibre.

Prenons les équations des deux constantes de dissociation k_1 , k_2 de l'acide sulfurique :

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \dots\dots\dots \text{E-II-52}$$

et

$$k_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \dots\dots\dots \text{E-II-53}$$

Le produit $k_1 k_2$ est alors égale à : $k_1 k_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \dots\dots\dots \text{E-II-54}$

La neutralité électrique s'écrit $m_{\text{H}} = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \dots\dots\dots \text{E-II-55}$

Le bilan en ions SO_4^{2-} à l'équilibre s'écrit $m = [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{SO}_4^{2-}] \dots\dots\dots \text{E-II-56}$

Les équations (E-II-52, E-II-54, E-II-55 et E-II-56) donne les équations de concentration :

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{SO}_4]}{m_{\text{H}}^2} \dots\dots\dots \text{E-II-57} \\ [\text{HSO}_4^-] &= \frac{K_1 [\text{H}_2\text{SO}_4]}{m_{\text{H}}} \end{aligned}$$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

On remplace ces équations dans l'équation (E-II-55) :

$$m_H = k_1 \frac{[H_2SO_4]}{m_H} + \frac{2k_1k_2[H_2SO_4]}{m_H^2}$$

d'où on obtiens la concentration de l'acide sulfurique $[H_2SO_4] = \frac{m_H^3}{k_1m_H + 2k_1K_2}$ E-II-58

L'équation (E-II-56) du bilan en ions sulfates s'écrit donc :

$$m = \left(\frac{k_1k_2}{m_H^2} + \frac{k_1}{m_H} + 1 \right) [H_2SO_4] = (k_1k_2 + k_1m_H + m_H^2) \left(\frac{m_H}{k_1m_H + 2K_1K_2} \right)$$
 E-II-59

L'équation (E-II-56) du bilan en ions sulfates devient :

$$m_H^3 + k_1m_H^2 + (k_1k_2 - mk_1)m_H - 2k_1k_2 = 0$$
E-II-60

La résolution de cette équation donne une concentration en ions H⁺ à l'équilibre et à la température de ambiante égale environ 0,135M, la concentration stœchiométrique m étant égale à 0,125 M.

La comparaison avec la valeur donnée par La figure (II-2) pour une même concentration stœchiométrique donne une valeur de la concentration en ions H⁺ égale à 0,156M soit une différence de 16% par rapport à la valeur de cette même concentration obtenue sans tenir compte des activités.

II-2-2-- Etude d'une solution aqueuse d'acide sulfurique en présence de la blende

Les principales espèces ioniques réagissant en solution soient H⁺, HSO₄⁻, SO₄⁻ et Zn⁺²

La force ionique est donnée par la formule suivant :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 + \frac{1}{2} m_{Zn}$$
 E-III-61

La concentration des ions sulfates en solution est m = m₁ + m₂ :

d'où m₁ = m - m₂E-III-62

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

La neutralité électrique de la solution $m_H = m_1 + 2m_2$:

d'où $2m_2 = m_H - m_1$ E-III-63

avec

m_{Zn} : molalité en ions Zinc

m_1 : molalité en HSO_4^-

m_2 : molalité en SO_4^{2-}

D'après les équations (E-III-62) et (E-III-63)

$$2m_1 = 2m - 2m_2 = 2m - m_H + m_1$$

d'où $m_1 = 2m - m_H$

et $m_2 = -m + m_H$

On remplace m_1 et m_2 dans (E-III-61) on obtient :

$$I = 2m_H - m + 2m_{Zn} \text{ E-III-64}$$

La neutralité électrique de la solution se traduit par

$$\sum m = m_H + 2m_{Zn} = m_1 + m_2 \text{ E-III-65}$$

En applique l'équation générale de Pitzer à ce système

On pose $M = H^+ \quad Z_M = 1 ; \nu_M = 2$

$X = SO_4^{2-} \quad Z_X = 1 ; \nu_X = 1$

$$\nu = \nu_M + \nu_X = 3$$

Les indices seront :

Zn^{+2} est indicé Zn

H^+ est indicé H

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

HSO_4^- est indicé 1

SO_4^{-2} est indicé 2

1) en supposant que l'espèce H_2SO_4 est composée de deux ions H^+ et d'un ion SO_4^- en présence d'ions HSO_4^- et Zn^{+2} ,

d'après l'équation (E-III-28)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = & 2f^\gamma + \frac{4}{3}m_2(B_{\text{H}_2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) + \frac{4}{3}m_1(B_{\text{H}_1} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_1}) \\ & + \frac{2}{3}m_{\text{Zn}}(B_{\text{Zn}_2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{Zn}_2}) + \frac{2}{3}m_{\text{H}}(B_{\text{H}_2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) \quad \dots\dots\dots \text{E-III-66} \\ & + m_1m_{\text{H}}(2B'_{\text{H}_1} + \frac{4}{3}C_{\text{H}_1}) + m_2m_{\text{H}}(2B'_{\text{H}_2} + \frac{4}{3}C_{\text{H}_2}) + m_2m_{\text{Zn}}(2B'_{\text{Zn}_2} + \frac{4}{3}C_{\text{Zn}_2}) \end{aligned}$$

On néglige les coefficients de B'_{Zn_1} et C_{Zn_1} devant les interactions des espèces Zn^{+2} et SO_4^{-2} .

$$B_{\text{H}_2} = B_{\text{H}_2}^{(0)}; C_{\text{H}_2} = 0; B'_{\text{H}_2} = 0$$

On obtient l'équation :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = & 2f^\gamma + \frac{4}{3}m_2(B_{\text{H}_2}^{(0)} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) + \frac{4}{3}m_1(B_{\text{H}_1}) + \\ & \frac{2}{3}m_{\text{Zn}}(B_{\text{Zn}_2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{Zn}_2}) + \frac{2}{3}m_{\text{H}}(B_{\text{H}_2}^{(0)} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) \quad \dots\dots\dots \text{E-III-67} \\ & + m_1m_{\text{H}}(2B'_{\text{H}_1}) + m_2m_{\text{H}}(\frac{4}{3}C_{\text{H}_2}) + m_2m_{\text{Zn}}(2B'_{\text{Zn}_2} + \frac{4}{3}C_{\text{Zn}_2}) \end{aligned}$$

Donc l'équation (E-III-15) $3 \ln \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \ln(\gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{SO}_4})$ nous permet d'écrire l'équation :

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{SO}_4}) = & 6f^\gamma + 4m_2(B_{\text{H}_2}^{(0)} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) + 4m_1(B_{\text{H}_1}) + \\ & 2m_{\text{Zn}}(B_{\text{Zn}_2} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{Zn}_2}) + 2m_{\text{H}}(B_{\text{H}_2}^{(0)} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Zn}})C_{\text{H}_2}) \quad \dots\dots\dots \text{E-III-68} \\ & + 6m_1m_{\text{H}}B'_{\text{H}_1} + 4m_2m_{\text{H}}C_{\text{H}_2} + 6m_2m_{\text{Zn}}B'_{\text{Zn}_2} + 4m_2m_{\text{Zn}}C_{\text{Zn}_2} \end{aligned}$$

2) On considère que l'espèce H_2SO_4 est composée des deux ions H^+ et SO_4^{-2} en présence des ions SO_4^{-2} et Zn^{+2} ,

D'après l'équation (E-III-28)

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$\ln(\gamma_H \gamma_{HSQ}) = 2f^\gamma + 2m_1 B_{H_1} + 2m_2 (B_{H_2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H_2}) + 2m_H B_{H_1} + 2m_1 m_H B'_{H_1} + 2m_2 m_H C_{H_2} + 2m_2 m_{Zn} (B'_{Zn_2} + C_{Zn_2}) \quad \text{E-III-69}$$

En faisant la différence entre (E-III-68) et (E-III-69), on obtient le terme $\ln\left(\frac{\gamma_H \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4}}\right)$ qui est utilisé pour le calcul de la molarité en ions H^+ . Pour toutes les expressions les termes $f^\gamma, A^\gamma, B'_{H_1}, B_{H_1}^{(0)}, B_{H_2}^{(0)}, B_{H_1}^{(1)}, C_{H_2}$ conservent les valeurs indiquées précédemment.

$$\ln\left(\frac{\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}}{\gamma_{HSO_4}}\right) = 4f^\gamma + 2m_2 (B_{H_2}^{(0)} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H_2}) + 2m_1 (B_{H_1}) + 2m_{Zn} (B_{Zn_2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn_2}) + 2m_H (B_{H_2}^{(0)} - B_{H_2}^{(1)}) + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H_2} + 4m_1 m_H B'_{H_1} + 2m_2 m_H C_{H_2} + 4m_2 m_{Zn} B'_{Zn_2} + 2m_2 m_{Zn} C_{Zn_2} \quad \text{E-III-70}$$

B_{Zn_2} est une fonction exprimant l'interaction binaire entre les ions Zn^{+2} et les ions sulfatés SO_4^{-2} :

$$B_{Zn_2} = B_{Zn_2}^{(0)} + \frac{2B_{Zn_2}^{(1)}}{\alpha_2^2 I} (1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})) + \frac{2B_{Zn_2}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} (1 - (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})) \quad \text{E-III-71}$$

B'_{Zn_2} est la dérivée de B_{Zn_2} par rapport à la force ionique.

$$B'_{Zn_2} = \frac{2B_{Zn_2}^{(1)}}{\alpha_1^2 I^2} (-1 + (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})) + \frac{2B_{Zn_2}^{(2)}}{\alpha_2^2 I^2} (-1 + (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \alpha_2^2 I) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})) \quad \text{E-III-72}$$

Pour l'électrolyte 2-2 qui est le sulfate de Zinc d'ajouté un autre coefficient $B^{(2)}$ par rapport aux expressions analogues valables pour les électrolytes 1-1 et 1-2.

Le terme C_{Zn_2} correspondant aux interactions ternaires est égale à :

$$C_{Zn_2} = \frac{3}{2} C_{Zn_2}^\delta \quad \text{E-III-73}$$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Pitzer et Mayorga [74] donnent les valeurs de ces paramètres à 25°C :

$$B_{Zn_2}^{(0)} = 0,1949, B_{Zn_2}^{(1)} = 2,883, B_{Zn_2}^{(2)} = 32,81, C_{Zn_2}^{\delta} = 0,0290$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(0)}}{\partial T} = -3,68 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(1)}}{\partial T} = 2,33 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\partial B_{Zn_2}^{(2)}}{\partial T} = -3,33 \cdot 10^{-1}$$

$$\frac{\partial C_{Zn_2}^{\delta}}{\partial T} = 3,97 \cdot 10^{-3}$$

$\alpha_1=1,4$ dans le cas de $ZnSO_4$

$\alpha_1=2$ dans le cas de H_2SO_4

$\alpha_2=12$ dans tous les cas

II-2-2- 1-Résultats et commentaires:

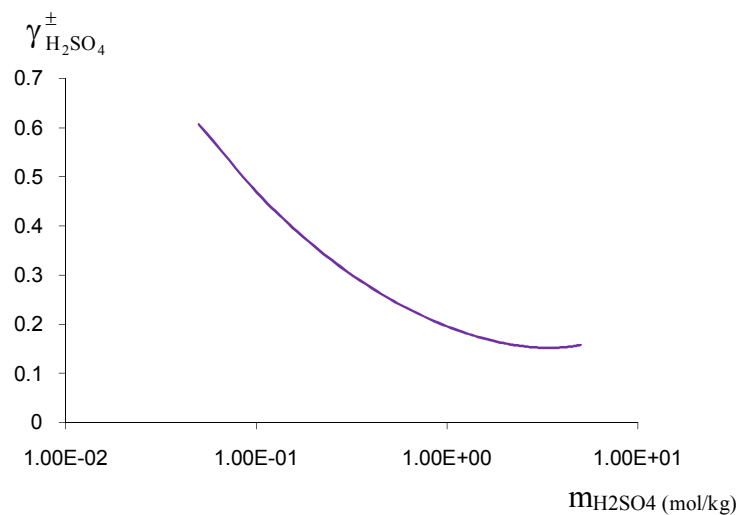


Figure (II-6) coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 25°C

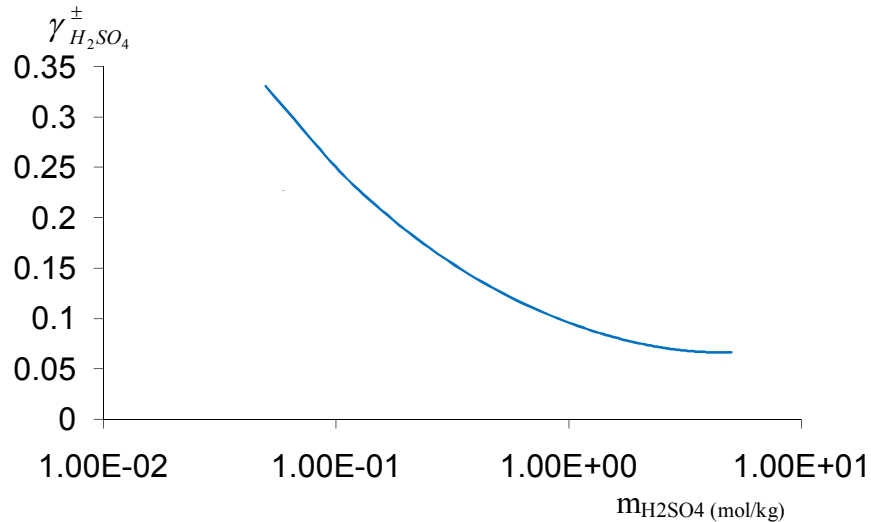


Figure (II-7) coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 100°C

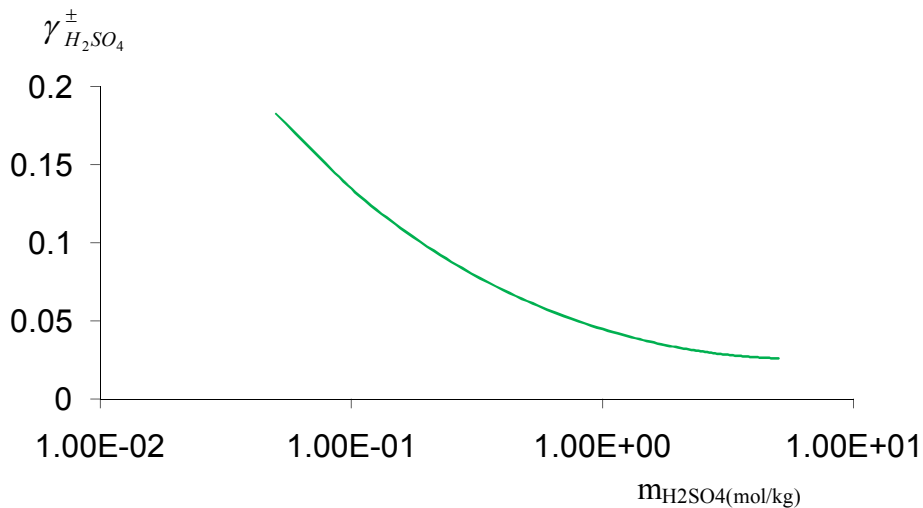


Figure (II-8) coefficient d'activité d'acide sulfurique en présence du sulfate de zinc en fonction de la molalité en acide sulfurique à 200°C

Les courbes donnent le coefficient d'activité de l'acide sulfurique pour des molalités comprises entre 0,01 et 5 mol.kg⁻¹ à 25°C , et des molalités de 0,01 , 0,05, 0,1 mol.Kg⁻¹ en sulfate de Zinc, permet de dire que aux faibles molalités stœchiométriques en acide sulfurique ,la présence de sulfate de zinc influence le coefficient d'activité moyen $\gamma_{H_2SO_4}$ en le minorant.

Les courbes qui correspondent aux températures de 50°C jusqu'à 200°C, montrent que la présence de sulfate de zinc fait diminuer les coefficients d'activité moyen de l'acide sulfurique, quelle que soit la température. Cette influence devient négligeable aux faibles molalités en sulfate de zinc pour des molalités importantes en acide sulfurique.

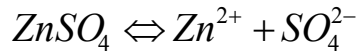
Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

La variation du coefficient d'activité de l'acide sulfurique en fonction de la température pour des molalités données en sulfate de zinc et en acide sulfurique est comparable à celle obtenue en l'absence de sulfate de zinc.

On peut noter que contrairement à ce qui est observé à 25°C, le coefficient $\gamma_{H_2SO_4}^{\pm}$ d'une solution sans sulfate de Zinc est supérieur à 190°C, aux coefficients $\gamma_{H_2SO_4}^{\pm}$ des solutions contenant du sulfate de Zinc.

II-3-Etude d'une solution du sulfate de Zinc

Le sulfate de Zinc est dissocié en solution aqueuse suivant l'équilibre suivant



avec $K_1 = \frac{(Zn^{2+})(SO_4^{2-})}{(ZnSO_4)} \dots\dots\dots E-III-74$

$$K_1 = \frac{(\alpha C)(\alpha C)}{(1-\alpha C)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} = 239,9 \dots\dots\dots E-III-75$$

α : coefficient de dissolution du sulfate de zinc

C : sa concentration

En considérant la concentration maximale en sulfate de Zinc des expériences qui est C=0,1 M la résolution de (E-III-75) donne $\alpha=0,9996$

Le sulfate de zinc peut donc être considéré comme totalement dissocié en Zn^{2+} et SO_4^{2-} .

En applique l'équation générale (E-III-28) de Pitzer à ce système

M représente le cation Zn^{2+} d'où $Z_M=2$

X représente l'anion SO_4^{2-} d'où $Z_X=2$

$\nu_M=1 ; \nu_X=1$ d'où

$\nu = \nu_M + \nu_X = 2$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

H⁺ sera indicé H

Les indices seront :

Zn⁺² est indicé Zn

H⁺ est indicé H

HSO₄⁻ est indicé 1

SO₄⁻² est indicé 2

En l'absence de données, B_{Zn1} sera négligé, d'autre part que C_{H1} = 0 et B'_{H1} = 0. Les autres termes a été défini lors du calcul du coefficient d'activité de l'acide sulfurique en présence de sulfate de zinc.

La neutralité électrique de la solution implique $\sum m = m_H + 2m_{Zn} = 2m_1 + m_l \dots\dots\dots$ E-III-76

La réaction(E-II-15) permet d'écrire:

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = \frac{1}{2} \ln[(\gamma_{Zn^{+2}})(\ln \gamma_{SO_4})] \dots\dots\dots$$
 E-III-77

L'équation de PITZER est donc :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{ZnSO_4} = & |Z_M Z_X| f^\gamma + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_2 [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] \\ & + 2\left(\frac{V_M}{V}\right) m_1 [B_{Zn1} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn1}] + 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_{Zn} [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] + \dots\dots\dots \text{E-III-78} \\ & 2\left(\frac{V_X}{V}\right) m_H [B_{H2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H2}] + m_2 m_{Zn} [|Z_M Z_X| B'_{Zn2} + \left(\frac{1}{V}\right)^2 v_M Z_M C_{Zn2}] \\ & + m_2 m_H [4B'_{H2} + 2C_{H2}] + m_1 m_H [4B'_{H1} + 2C_{H1}] \end{aligned}$$

L'équation (E-III-78) par simplification devient :

$$\begin{aligned} \ln[(\gamma_{Zn^{+2}})(\ln \gamma_{SO_4}) = & 8f^\gamma + 2m_2 [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] \\ & + 2m_{Zn} [B_{Zn2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{Zn2}] + 2m_H [B_{H2} + (m_H + 2m_{Zn}) C_{H2}] \dots\dots\dots \text{E-III-79} \\ & + 2m_2 m_{Zn} [4B'_{Zn2} + 2C_{Zn2}] + 2m_2 m_H [2C_{H2}] + 2m_1 m_H [4B'_{H1}] \end{aligned}$$

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Le coefficient d'activité moyen du Sphalérite sera exprimé sous la forme de l'équation (E-III-80) en développant les termes f^γ , B^γ et C^γ :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = -4A^\phi \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{I + bI^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{b} \ln(I + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + \frac{3}{2} m^2 C_{ZnSO_4}^\phi + m \left\{ B_{ZnSO_4}^{(0)} + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})] + 2 \frac{B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} [(1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\} \dots \dots \dots \text{E-III-80}$$

Sachant que les coefficients $B_{ZnSO_4}^{(0)}$, $B_{ZnSO_4}^{(1)}$, $B_{ZnSO_4}^{(2)}$, $C_{ZnSO_4}^\phi$ et A^ϕ dépendent de la température.

La dérivée partielle du coefficient d'activité par rapport à la température est:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{ZnSO_4}}{\partial T} = -4 \left(\frac{\partial A^\phi}{\partial T} \right)_p \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + bI^{\frac{1}{2}})} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{\frac{1}{2}}) \right) + m \left\{ 2 \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(0)}}{\partial T} \right) + \left(\frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(1)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_1 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_1 I^{\frac{1}{2}})] + \left(\frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \left(\frac{\partial B_{ZnSO_4}^{(2)}}{\partial T} \right) [1 - (1 + \alpha_2 I^{\frac{1}{2}}) \exp(-\alpha_2 I^{\frac{1}{2}})] \right\} + \frac{3}{2} m^2 \left(\frac{\partial C_{ZnSO_4}^\phi}{\partial T} \right) \dots \dots \dots \text{E-III-81}$$

L'expression de la constante de DEBYE-HÜCKEL pour le coefficient osmotique A^ϕ :

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 \rho_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{DKT} \right)^{\frac{3}{2}} \dots \dots \dots \text{E-III-82}$$

avec

D : la constante diélectrique de l'eau pure

ρ_w : La masse volumique du solvant

$$\rho_w = \frac{M}{V} \text{ avec } M : \text{ la masse}$$

V : volume

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

D et ρ_w dépendent de la température, la dérivée partielle de A^φ devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{1}{2} \rho_w^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) \left(\frac{A^\varphi}{\rho_w^{\frac{1}{2}}} \right) + \left(-\frac{3}{2} D^{-\frac{5}{2}} \right) \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right) \left(\frac{A^\varphi}{D^{-\frac{3}{2}}} \right) + \left(-\frac{3}{2} T^{-\frac{5}{2}} \right) \left(\frac{A^\varphi}{T^{-\frac{3}{2}}} \right) \dots\dots\dots \text{E-III-83}$$

Par simplification l'équation devient :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left(\frac{1}{3} \rho_w \right) \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \ln D}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \dots\dots\dots \text{E-III-84}$$

Le dérivé partiel de la masse volumique est donné par l'expression :

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial T} = - \left(\frac{M}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \dots\dots\dots \text{E-III-85}$$

La multipliant de l'équation (E-III-85) par l'inverse de la masse volumique, il vient :

$$\left(\frac{1}{\rho_w} \right) \left(\frac{\partial \rho_w}{\partial T} \right) = - \left(\frac{V}{M} \right) \left(\frac{M}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = - \frac{\partial \ln V}{\partial T} = \alpha_w \dots\dots\dots \text{E-III-86}$$

α_w est le coefficient d'expansion thermique de l'eau.

L'équation (E-III-86) permet de donner à l'équation (E-III-84) la forme suivante :

$$\frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = \frac{3}{2} A^\varphi \left(-\frac{\alpha_w}{3} - \frac{\partial \ln D}{\partial T} - \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots \text{E-III-87}$$

L'équation(E-III-88) donne la relation de l'enthalpie molaire apparente A_H :

$$A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} \dots\dots\dots \text{E-III-88}$$

$$\text{d'où } A_H = 4RT^2 \frac{\partial A^\varphi}{\partial T} = -6RT^2 A^\varphi \left(\frac{\alpha_w}{3} + \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots \text{E-III-89}$$

La division de l'expression (E-III-89) par RT donne l'équation suivante :

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

$$\frac{A_H}{RT} = 4T \frac{\partial A^\phi}{\partial T} = -6A^\phi \left(1 + T \frac{\partial \ln D}{\partial T} + \frac{T\alpha_w}{3} \right) \dots\dots\dots \text{E-III-90}$$

PITZER et BRADLEY [73] donne les valeurs de $\frac{A_H}{RT}$ pour des températures comprises entre 0 et 250°C et des pressions comprises entre la pression de vapeur saturante et 10^8 Pa .

Une régression polynomiale de degré 4 permet de représenter $\frac{A_H}{RT}$ en fonction de la température en KELVIN.

$$\frac{A_H}{RT} = 11,0679 - 0,14580T + 6,9558T^2 - 1,41495 \cdot 10^{-6}T^3 + 1012268758 \cdot 10^{-9}T^4 \dots\dots\dots \text{E-III-91}$$

II-3-1-Etude d'une solution du sulfate de Zinc seul

La force ionique de la solution est donnée par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad \text{d'où}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} m_{Zn} (2)^2 + \frac{1}{2} m_{SO_4} (2)^2 \dots\dots\dots \text{E-III-92}$$

avec $m_{ZnSO_4} = m_{Zn} = m_{SO_4} = m$,

d'où $I = 4m \dots\dots\dots \text{E-III-93}$

D'après l'équation (E-III-78) le coefficient d'activité du sulfate de zinc γ_{ZnSO_4} à 25 °C est de la forme :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = 4f^\gamma + 2m[B_{Zn2} + 2mC_{Zn2}] + m^2[4B'_{Zn2} + 2C_{Zn2}] \dots\dots\dots \text{E-III-94}$$

Les coefficients B_{Zn2} et B'_{Zn2} sont obtenus à partir des coefficients B^γ et B^ϕ et C_{Zn2} s'exprime en fonction de C_{Zn2}^ϕ ou de C_{Zn2}^γ :

$$B_{Zn2} = B'_{Zn2} - B''_{Zn2}$$

$$B'_{Zn2} = \frac{(2B''_{Zn2} - B'''_{Zn2})}{I}$$

$$C_{Zn2} = \frac{C''_{Zn2}}{4} = \frac{C'''_{Zn2}}{6}$$

..... E-III-95

L'expression (E-III-94) se met alors sous la forme :

$$\ln \gamma_{ZnSO_4} = 4f^\gamma + mB'_{ZnSO_4} + m^2 B''_{ZnSO_4} \dots\dots\dots E-III-96$$

Cette relation montre la dépendance du coefficient d'activité vis-à-vis des interactions binaires et ternaires.

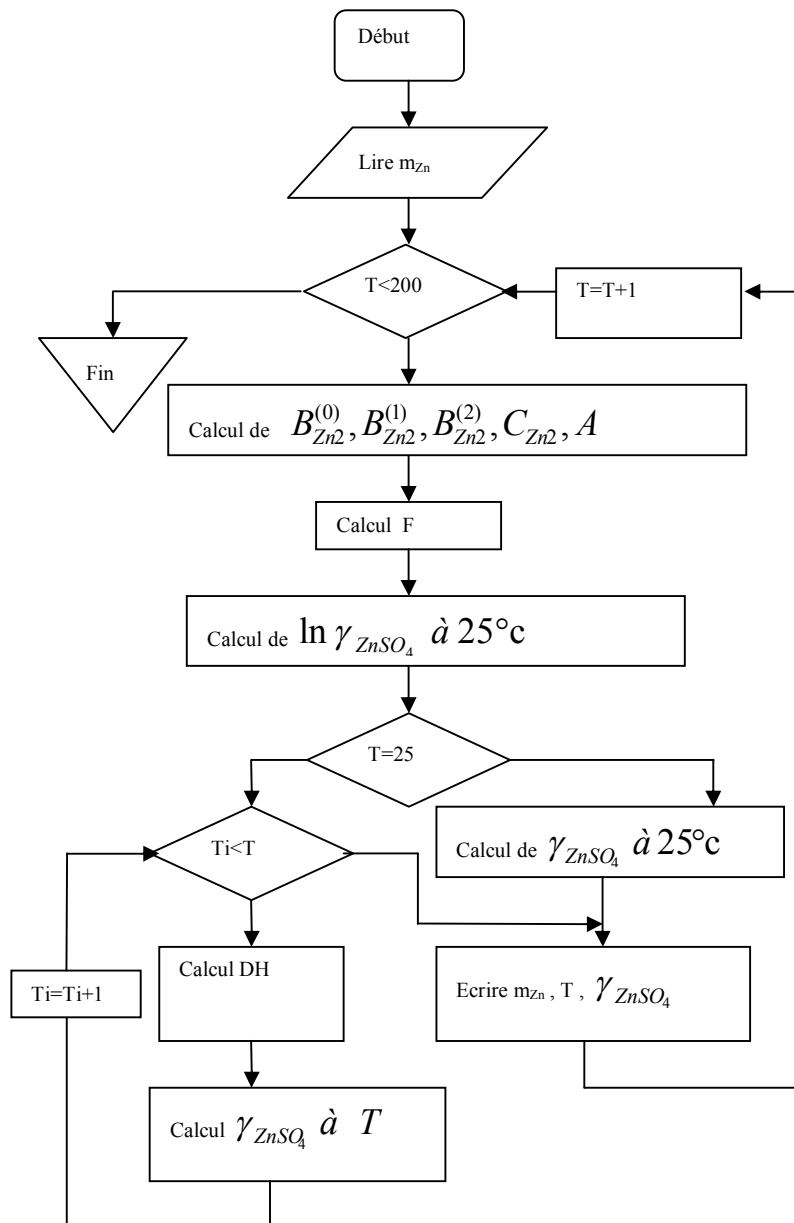


Schéma 2- Organigramme de calcul

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Nous avons élaboré à cette fin un code machine en langage Fortran qui permet le calcul du coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc de 25°C jusqu'à 200°C pour des molalités en sulfate de zinc comprises entre 10^{-4} et 1mol.kg^{-1} . Le modèle de PITZER n'est applicable que pour des molalités en Sphalérite ne dépassant pas 1mole.

Le procédé de calcul est montré sur le schéma 2.

II-3-1-1- Résultats et commentaires :

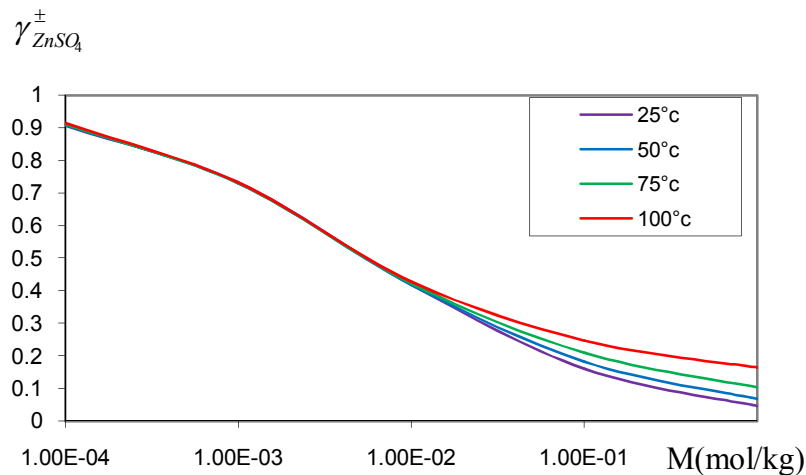


Figure (II-9) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C,50°C,75°C,100°C.

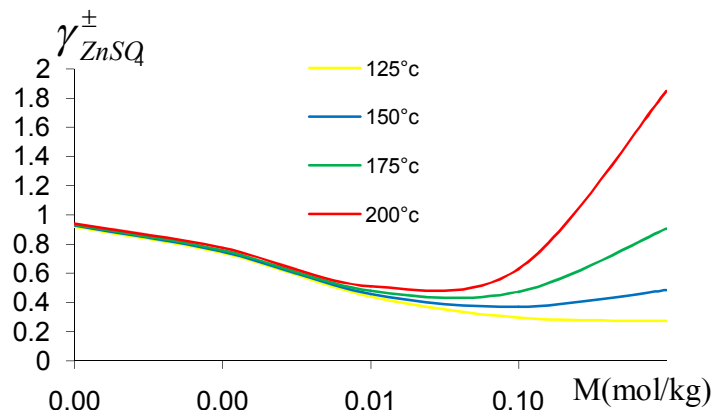


Figure (II-10) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 125°C,150°C,175°C,200°C

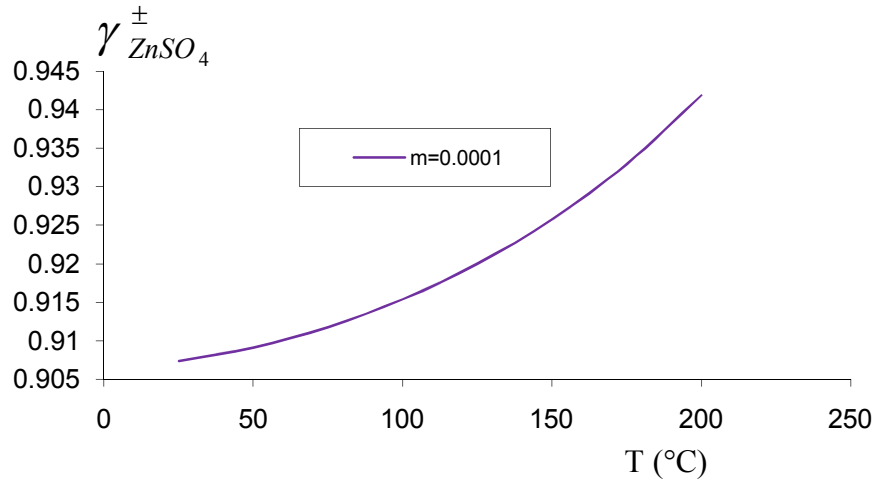


Figure (II-11) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température

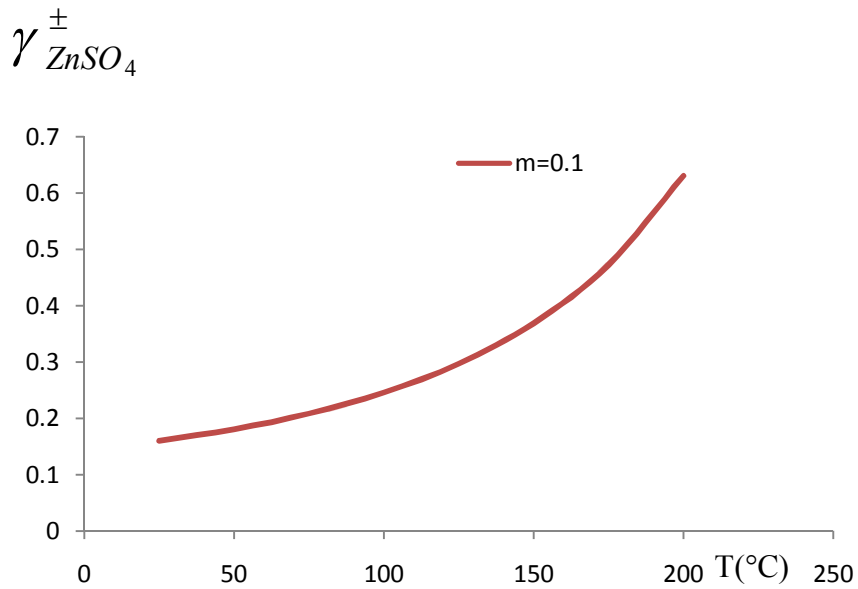


Figure (II-12) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour $m=0,1$

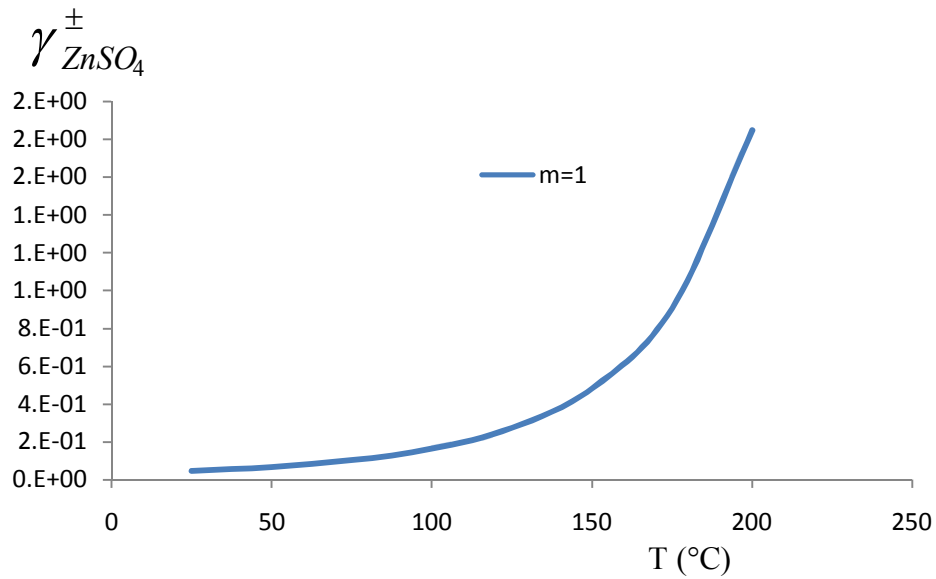


Figure (II-13) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la température pour $m=0,1$

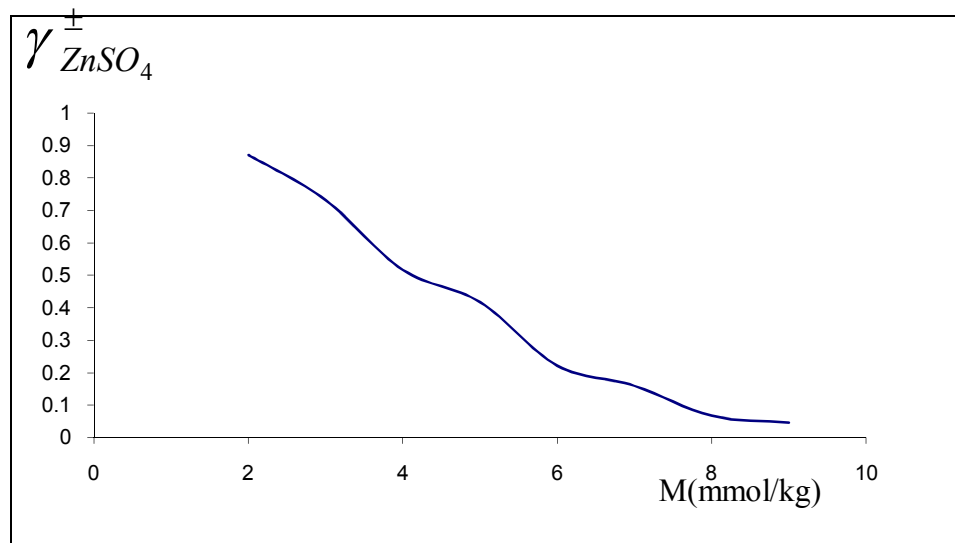


Figure (II-14) coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C

Le coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc passe par un minimum qui se situe à une molalité en sulfate de zinc comprise entre 1 mol.kg^{-1} à la température 25°C et 0.01 mol.kg^{-1} à 200°C.

Aux très faibles molalités en Sphalérite et une température comprise entre 25°C et 200°C le coefficient d'activité moyen varie relativement peu.

Chapitre II Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en l'absence d'oxygène

Pour une molalité de $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$ et une température comprise entre 25°C et 200°C la valeur de coefficient d'activité moyenne est un peu élevée.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de zinc montrent que pour une température comprise entre 50°C et 200°C et pour la molalité du sulfate de zinc, comprise entre 0.0001 et 1 mol/kg , le coefficient d'activité moyen du sulfate de zinc augmente en fonction de la température.

II-3-2--Etude d'une solution du sulfate de Zinc en présence d'acide sulfurique

Dans le cas du sulfate de zinc en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique la force ionique de la solution est égale à :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} m_H + \frac{1}{2} m_1 + \frac{1}{2} m_2 + \frac{1}{2} m_{Zn} \dots\dots\dots \text{E-III-97}$$

Comme $m = m_1 + m_2$ et comme $m_H = m_1 + 2m_2$

d'où $m_1 = 2m - m_H$ et $m_2 = -m + m_H$

On remplace m_1 et m_2 par leur valeur donnée dans (E-III-97)

$$I = 2 m_H - m + 2 m_{Zn}$$

L'équation (E-III-79) donne le coefficient d'activité du sulfate de zinc γ_{ZnSQ} à 25°C

Pour toutes les expressions le terme f^γ et les paramètres d'interactions conservent les valeurs indiquées précédemment.

Le modèle de Pitzer a été appliqué pour calculer les coefficients d'activité moyens de solutions aqueuses d'acide sulfurique.

Nous avons élaboré à cette fin un code machine en langage Fortran qui permet ainsi le calcul de la molalité en ion H^+ de solutions aqueuses d'acide sulfurique ainsi que les coefficients d'activités.

II-3-2-1-Résultats et commentaires :

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température ambiante diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc augmente entre 10^{-3} et 10^{-2} mol/kg.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température 200°C diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc augmente entre 10^{-5} et 10^{-4} mol/kg.

Les valeurs du coefficient d'activité du sulfate de Zinc à la température 100°C diminue lorsque la molalité en sulfate de zinc est entre 10^{-4} et 9.10^{-4} mol/kg puis il augmente jusqu'à 10^{-3}

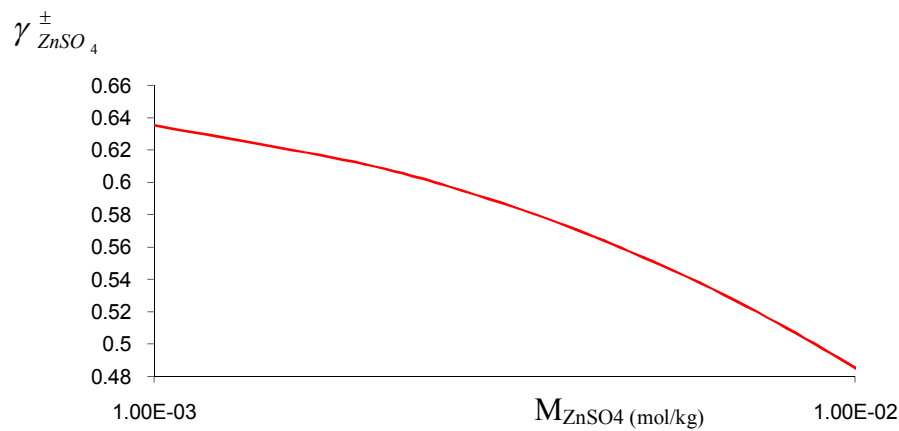


Figure (II-12) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 25°C

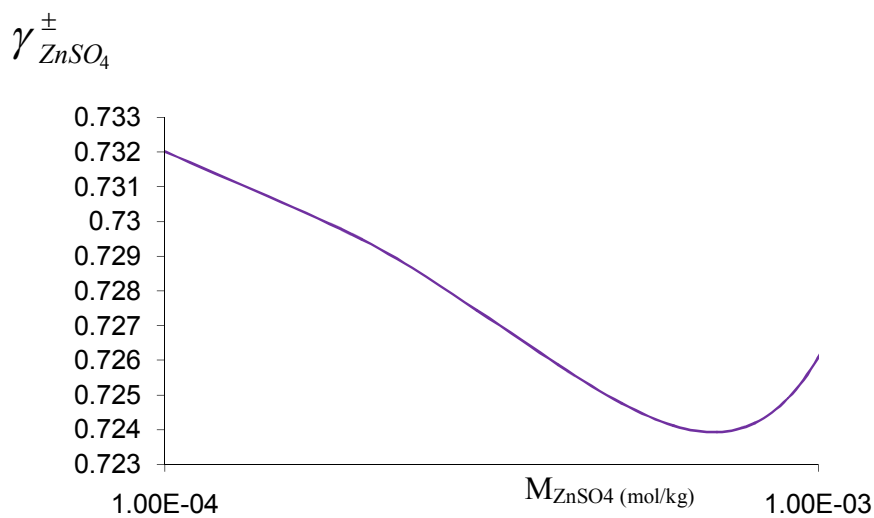


Figure (II-13) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 100°C

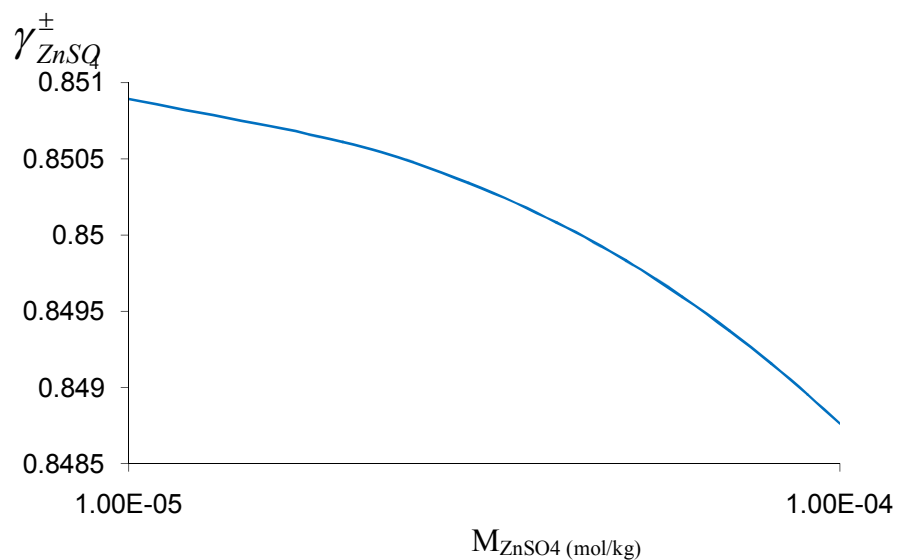


Figure (II-14) Coefficient d'activité stœchiométrique du sulfate de zinc en présence d'acide sulfurique en fonction de la molalité en sulfate de zinc à 200°C

Chapitre III

**ETUDE DE L'EQUILIBRE DE
SOLUBILITE DE L'HYDROGENE
SULFURE**

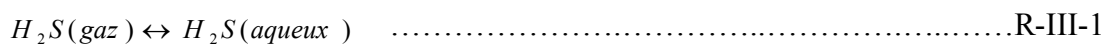
III-Etude de l'équilibre de solubilité de l'hydrogène sulfureIII-1-Industrie chimique

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans la fabrication du sulfure de sodium et des thiophènes. Il est employé dans les industries chimiques pour la protection du fer ou d'aciers contre la corrosion saline (e.g. NaCl).

III-2-Laboratoires et analyses

Le sulfure d'hydrogène est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie.

L'hydrogène sulfure est un gaz soluble dans l'eau et les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Pour un équilibre entre phase gazeuse et phase aqueuse de l'hydrogène sulfure non dissocié, la relation de transformation est :

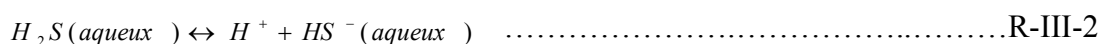


Tel que la constante d'équilibre

$$K_{H_2S} = \frac{(H_2S)_{aq}}{(H_2S)_{gaz}} \dots\dots\dots E\text{-III-1}$$

Pour une température ambiante BURKIN A.R.[82]a donné une valeur de constante d'équilibre égale à 1,023.

D'autre part l'équilibre de dissociation de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse est décrit par la relation suivante :



où les constantes d'équilibres sont de la forme :

$$K_{H_2S}^{(1)} = \frac{(H^+)(HS^-)}{(H_2S)_{aq}} \dots\dots\dots E-III-2$$

$$K_{H_2S}^{(2)} = \frac{(H^+)(S^{2-})}{(HS^-)} \dots\dots\dots E-III-3$$

Pour une température ambiante BURKIN A.R. [82] a donné une valeur de constante d'équilibre de première dissociation $K_{H_2S}^{(1)}$ égale à 10^{-7} et pour la deuxième dissociation $K_{H_2S}^{(2)}$, est comprise entre 10^{-10} et 10^{-19} .

La pression critique de l'hydrogène sulfuré est de $8,89 \cdot 10^6$ Pa et sa température critique de $100,4^\circ\text{C}$.

Pour des températures allant de l'ambiante jusqu'à 200°C , la température réduite est égale à :

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{473,15}{373,55} = 1,27 \dots\dots\dots E-III-4$$

Pour des pressions en hydrogène sulfuré allant jusqu'à $5 \cdot 10^5$ Pa, la pression réduite égale à :

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{5}{88,9} = 0,057 \dots\dots\dots E-III-5$$

Les variations du facteur de compressibilité en fonction de la pression réduite P_r et pour différentes températures réduites T_r [83] permettent de déterminer pour l'hydrogène sulfuré un facteur de compressibilité voisin de 1.

Pour des solutions aqueuses sulfuriques de concentration 0,125 à 0,5M, les concentrations en hydrogène sulfuré en phase aqueuse sont plus grandes que les concentrations en hydrosulfure HS^- et en ions sulfurés S^{2-} .

L'équation (E-III-2) donne : $[HS^-] = K_{H_2S}^{(1)} \cdot \frac{[H_2S]_{aq}}{[H^+]} \dots\dots\dots E-III-6$

La multiplication de l'équation (E-III-2) et l'équation (E-III-3) donne :

$$[S^{-2}] = K_{H_2S}^{(1)} \cdot K_{H_2S}^{(2)} \cdot \frac{[H_2S]_{aq}}{[H^+]^2} \dots\dots\dots E-III-7$$

Pour une valeur de $K_{H_2S}^{(2)} = 10^{-19}$ et $K_{H_2S}^{(1)} = 10^{-7}$ [84]

Pour une concentration égale 0,125M, en acide sulfurique

$$[HS^-] = K_{H_2S}^{(1)} \cdot \frac{[H_2S]_{aq}}{[H^+]}$$

$$[HS^-] = [H_2S]_{aq} \cdot 4 \cdot 10^{-7} \dots\dots\dots E-III-8$$

et

$$[S^{-2}] = [H_2S]_{aq} \cdot 1,6 \cdot 10^{-25} \dots\dots\dots E-III-9$$

Le sulfure d'hydrogène présent dans une phase gazeuse donne lieu en présence d'une phase aqueuse à une réaction d'absorption suivie d'une réaction de dissociation

En milieu aqueux le sulfure d'hydrogène se comporte comme un diacide faible

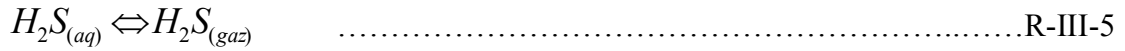
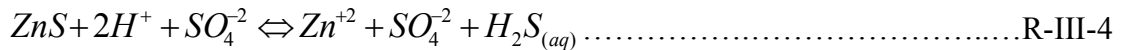
Dans l'eau, la dissociation est principalement suivant l'équation (E-III-2) et dans ces conditions, on peut considérer l'absorption de l'hydrogène sulfuré comme partiellement chimique. Lorsque la concentration en acide augmente l'hydrogène sulfuré est moins dissocié et l'absorption peut être considérée comme de nature physique.

Puisque le coefficient d'activité est voisin de 1 [85], la concentration en hydrogène sulfuré en phase aqueuse peut donc être confondue avec l'activité :

$$(H_2S)_{aq} = [H_2S]_{aq} \dots\dots\dots E-III-10$$

Dans les conditions de pression et de température et aux concentrations d'étude, l'hydrogène sulfuré se comporte donc comme un gaz parfait dans la phase gazeuse et est non dissocié dans la phase aqueuse sulfurique.

La relation de dissociation de la sphalérite dans l'acide sulfurique est de la forme :



On'a donc pour une mole de sphalérite dissoute formation d'une mole d'hydrogène sulfure.

Suivant l'expression du coefficient de distribution K_D l'hydrogène sulfure qui se divisé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse.

$$k_{D(H_2S)} = \frac{P_{H_2S}}{(H_2S)_{aq}} \text{ en Pa.l.mol}^{-1} \dots\dots\dots E-III-11$$

P_{H_2S} étant la pression partielle en hydrogène sulfuré.

III-3- Pression partielle en hydrogène sulfuré

Le chimiste anglais William Henry (1775-1836) a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil et sa fraction molaire dans une solution .Au niveau moléculaire, la loi de Henry dit que la vitesse à laquelle les molécules de soluté s'échappent est proportionnelle à leur concentration. La loi de Henry est généralement respectée aux faibles concentrations de soluté. Les solutions où le soluté obéit la loi de Henry sont dites solutions diluées idéales. La pression partielle d'un gaz, en phase vapeur au dessus d'une solution aqueuse et à base pression, donnée par la loi de HENRY comme suit :

$$P = H.(x).(φ) \dots\dots\dots E-III-12$$

Avec :

H coefficient de HENRY.

$φ$:Coefficient d'activité du gaz dissous en phase aqueuse.

Puisque le coefficient d'activité φ est voisin de 1 [85], la pression partielle P_{H_2S} de l'hydrogène sulfuré en phase vapeur s'écrit sous la forme suivante :

$$P_{H_2S} = H \cdot (x) \dots\dots\dots E-III-13$$

La fraction molaire du gaz (x) dissous en phase aqueuse donnée par la relation suivante :

$$x \approx [H_2S]_{aq} / 55.56 \dots\dots\dots E-III-14$$

Cette relation est donnée dans les conditions où le nombre de moles d'eau par litre est plus grand que la concentration en hydrogène sulfuré en solution :

On' à $(n_{H_2S})_t = (n_{H_2S})_a + (n_{H_2S})_g \dots\dots\dots E-III-15$

D'où le nombre de moles d'hydrogène sulfuré en solution est:

$$(n_{H_2S})_{aq} = [H_2S]_{aq} V_1 = \frac{P_{H_2S}}{(H)55,56V_1} \dots\dots\dots E-III-16$$

L'appliquant de la loi des gaz parfaits donnent :

$$(n_{H_2S})_g = \frac{P_{H_2S} V_g}{RT} \dots\dots\dots E-III-17$$

D'où le nombre total de moles d'hydrogène sulfuré est sous la forme :

$$(n_{H_2S})_t = \frac{P_{H_2S}}{(H)55.56} V_1 + P_{H_2S} \frac{V_g}{RT} \dots\dots\dots E-III-18$$

Avec :

$(n_{H_2S})_t$ Nombre total de moles d'hydrogène sulfurés produites

$(n_{H_2S})_a$ Nombre de moles d'hydrogène sulfuré en phase aqueuse

$(n_{H_2S})_g$ Nombre de moles d'hydrogène en phase gazeuse :

V_g volume de gaz

La dissolution d'une mole de sphalérite correspondant à la formation d'une mole d'hydrogène sulfuré, il vient :

$$(n_{H_2S})_t = [Zn^{+2}] \cdot V_1 \dots\dots\dots E-III-19$$

avec $[Zn^{+2}]$ concentration en zinc dissous

V_1 volume de solution.

On déduit l'expression de la pression partielle d'hydrogène sulfuré :

$$P_{H_2S} = \frac{[Zn^{+2}] \cdot V_1}{\frac{55,56 \cdot V_1}{(H)} + \frac{V_g}{RT}} \dots\dots\dots E-III-20$$

En introduire les équations (E-III-13) et (E-III-14) dans l'équation (E-III-20), la concentration en hydrogène sulfuré en phase aqueuse prend la forme suivante en fonction de la concentration en ions zinc dissous :

$$[H_2S]_{aq} = \frac{[Zn^{+2}]}{1 + \frac{H \cdot V_g}{RT \cdot 55,56 \cdot V_1}} \dots\dots\dots E-III-21$$

III-4- Coefficient de HENRY pour l'hydrogène sulfuré

La loi de Henry régit tous les phénomènes de dissolution des gaz dans les liquides en fonction des conditions de température, pression, surface exposée, nature du gaz etc.

Les valeurs du coefficient de HENRY ne sont pas données directement. Les solubilités des gaz sont fréquemment exprimées à l'aide du coefficient de BUNSEN α ou le coefficient d'OSWALD λ . Dans notre calculs, les volumes s'expriment en centimètres cubes et sont ramenés à 0°C et $1,01325 \cdot 10^5$ Pa.

La relation de coefficient de BUNSEN α :

$$\alpha = \frac{V_{gaz}}{V_{eau}} \dots\dots\dots E-III-22$$

ou le volume de gaz est donné par la formule :

$$V_{gaz} = (n_{H_2S})_{aq} 22411 \dots\dots\dots E-III-23$$

d'autre part, le volume de l'eau est donné par la formule :

$$V_{eau} = \frac{(n_{H_2O}) \cdot 18,016}{\rho} \dots\dots\dots E-III-24$$

ρ : étant la masse volumique de l'eau à une température donnée.

Par l'application des équations (E-III-13) ,(E-III-14), (E-III-16), (E-III-22), (E-III-23) et (E-III-24) ,l'expression de la fraction molaire x du gaz dissous en phase aqueuse devient :

$$x = \frac{P_{H_2S}}{H} = \frac{(n_{H_2S})_{aq}}{n_{H_2O}} = \frac{V_{gaz} \cdot 18,016}{22411 \cdot V_{eau} \cdot \rho} = \frac{\alpha}{1244 \rho} \dots\dots\dots E-III-25$$

De ces équations on tire facilement la relation entre le coefficient de BUNSEN α et le coefficient de HENRY :

$$\alpha = 1244 \cdot \rho \cdot \frac{P_{H_2S}}{H} \dots\dots\dots E-III-26$$

On'a $\lambda = \frac{\alpha \cdot T}{273}$

d'où le coefficient d'OSWALD λ est de la forme:

$$\lambda = 1244 \cdot \rho \cdot \frac{P_{H_2S} \cdot T}{H \cdot 273,15} \dots\dots\dots E-III-27$$

La solubilité du sulfure d'hydrogène dans l'eau a été étudiée de manière approfondie et a récemment été examinée par Carroll et Mather [85].

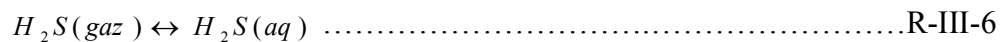
A basse pression (moins de 200 kPa ou plus), la solubilité du H₂S moléculaire dans l'eau est donnée par la stricte loi de Henry [86]. La molalité (moles de soluté par kg de solvant) est une unité pratique de cette analyse, et donc la loi de Henry.

$$m_{H_2S}H = y_{H_2S}P$$

Où y_{H_2S} est la fraction molaire d'hydrogène sulfuré dans la vapeur, P est la pression totale, m_{H_2S} est la molarité de la forme moléculaire d'hydrogène sulfuré dans l'eau, et H est la constante de Henry

Dans l'eau la solubilité de l'hydrogène sulfuré diminue lorsque la température croit. Pour les solutions aqueuses d'acide sulfurique.

L'équilibre :



La constante d'équilibre est :

$$K_{H_2S} = \frac{(H_2S)_{aq}}{(H_2S)_{gaz}} = \frac{\gamma \cdot m}{\frac{P_{H_2S}}{P_0}} \dots\dots\dots E-III-28$$

Avec P₀ pression et m molalité de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse.

γ : coefficient d'activité ($\gamma=1$)

En solution diluée $m \approx \frac{C}{\rho} = C$ avec ($\rho = 1$)

La relation (E-III-28) (pour P₀=1) devient:

$$k_{H_2S} = \frac{C}{\frac{P_{H_2S}}{P_0}} = 55,56 \cdot \frac{x}{\frac{P_{H_2S}}{P_0}} = \frac{55,56}{H} \dots\dots\dots E-III-29$$

A.J.BARD [87] donne pour K_{H_2S} la valeur 0,1 ce qui conduit à un coefficient de HENRY de 555,6.10⁵Pa / fraction molaire à 25°C dans l'eau.

Soit $(\Delta G_0)_{H_2S_{gaz}} = -32,99kJ.mol^{-1}$
 $(\Delta G_0)_{H_2S_{aq}} = -27,34kJ.mol^{-1} \dots\dots\dots E-III-30$

Le calcul à partir des énergies libres standards de l'hydrogène sulfuré en phase gazeuse donne :

$$LnK_{H_2S} = -\frac{\Delta G_0}{RT} = -2,29 \dots\dots\dots E - III - 31$$

Soit $K_{H_2S} = 0.101$

Le coefficient de HENRY correspondant à cette valeur de K_{H_2S} est égale à 549.105Pa/fraction molaire.

Pour le calcul du coefficient de HENRY dans l'eau et dans une solution d'acide sulfurique 0,125 en fonction de la température, les mesures ont été menées dans l'autoclave utilisé pour les expériences de lixiviation du Sphalérite de notre étude. Le relevé de pressions et des températures initiales, ainsi que la courbe représentant la cinétique de dissolution du gaz, permet le calcul du coefficient de HENRY.

La figure (III-1) représente les coefficients de HENRY de l'hydrogène sulfuré en fonction de la Température pour l'eau et une solution aqueuse sulfurique 0,125M.

Pour l'eau le coefficient de henry est représenté par l'équation suivante :

$$H = -2E-07T^5 + 9E-05T^4 - 0.016T^3 + 1.227T^2 - 18.32T + 473.3 \dots\dots\dots E-III-32$$

avec $R^2 = 0.998$

Pour l'hydrogène sulfuré le coefficient de HENRY est représenté par l'équation suivante :

$$H = -0.105T^2 + 28.25T - 115.9 \dots\dots\dots E-III-33$$

avec $R^2 = 1$

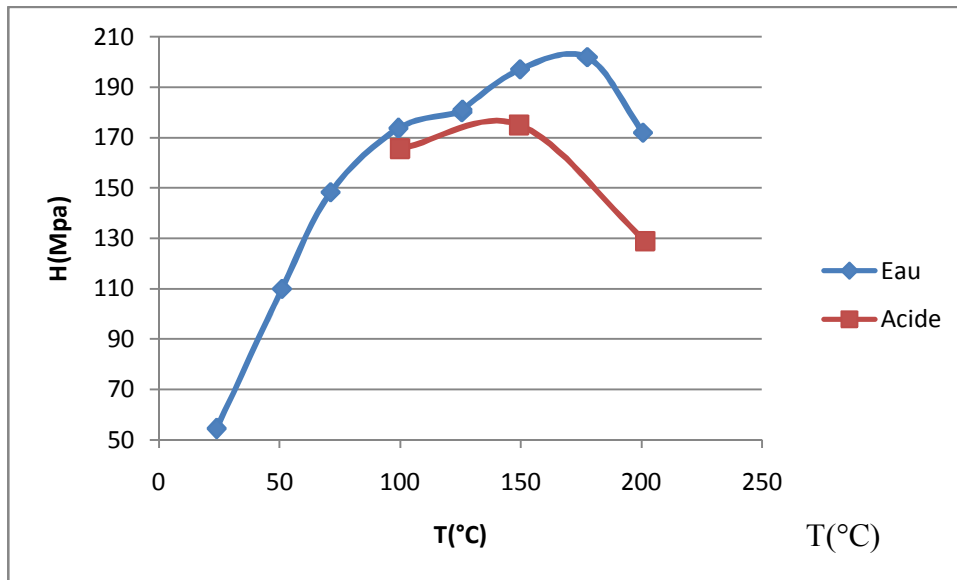
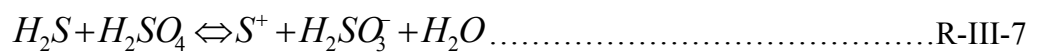


Figure (III-1) coefficients de HENRY de l'hydrogène sulfuré en fonction de la Température pour l'eau et une solution aqueuse sulfurique 0,125M

La solubilité de l'hydrogène sulfuré en milieu aqueux sulfurique est accompagnée au-dessus de 150°C d'une formation de soufre élémentaire et d'acide sulfureux suivant la réaction :

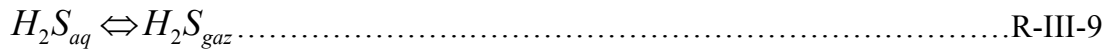
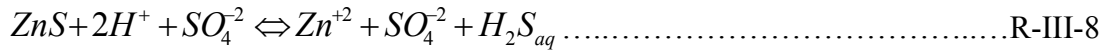


La formation de soufre croit avec la température.

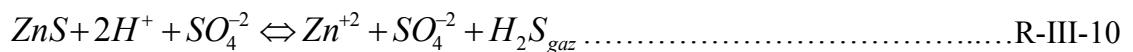
En milieu aqueux sulfurique, le coefficient de HENRY de l'hydrogène sulfuré est plus faible que dans l'eau surtout aux températures supérieures à 100°C, la solubilité de ce gaz est donc plus importante dans l'acide sulfurique faiblement dilué que dans l'eau.

III-5-Constante d'équilibre et de l'enthalpie de la réaction de dissolution du Sphalérite en l'absence d'oxygène.

La réaction de dissolution du Sphalérite en milieu aqueux sulfurique s'écrit :



Ces deux relations se traduisent par la formule globale suivante :

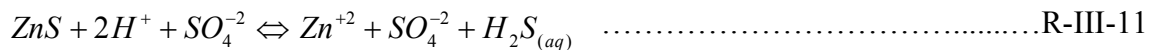


Des expériences ont été menées en fonction du temps en l'absence d'oxygène et en milieu aqueux sulfurique. Pour des températures allant de 25°C à 200°C, l'autoclave vidé de l'air initial, est rempli de 2atm d'azote à 25°C, la masse initiale de 5g de sphalérite est introduit dans 400ml de solution sulfurique 0.125M.

Les courbes de la figure (III-2) montrent que la dissolution est rapide, elle varie très peu après 15 minutes surtout en dessous de 170°C.

Le système sera considéré comme étant à l'équilibre après 120 minutes d'expérience.

La constante d'équilibre $K_a^{(1)}$ de la réaction avec l'hydrogène sulfuré aqueuse est de la forme :



$$K_a^{(1)} = \frac{(Zn^{+2})(SO_4^{-2})(H_2S)_{aq}}{(H^+)(SO_4^{-2})(ZnS)} \dots\dots\dots E-III-34$$

(ZnS)=1 puisque la sphalérite est solide

$$K_a^{(1)} = \frac{[Zn^{+2}][SO_4^{-2}][H_2S] \gamma_{Zn} \gamma_{SO_4} \gamma_{H_2S}}{[H^+][SO_4^{-2}] \gamma_H^2 \gamma_{SO_4}} \dots\dots\dots E-III-35$$

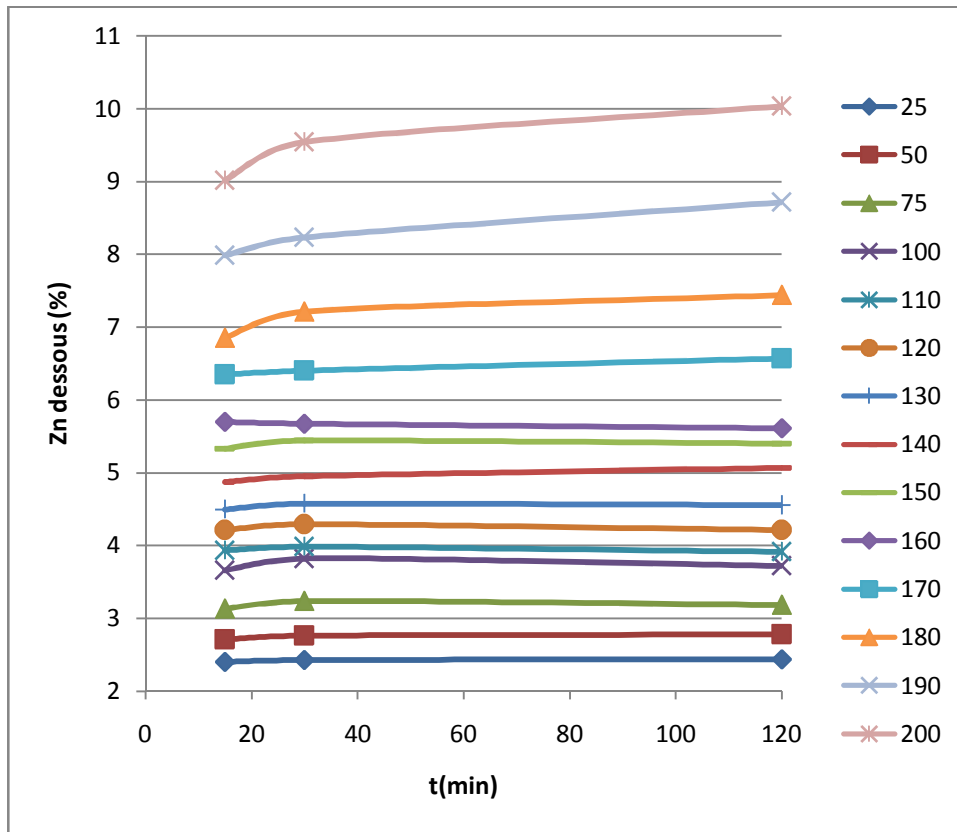


Figure (III-2) Dissolution de la sphalérite en fonction du temps pour différentes températures.

L'expression du coefficient d'activité moyen de l'espèce ZnSO₄ est :

$$\gamma_{Zn} \gamma_{SO_4} = \gamma_{ZnSO_4}^2 \dots\dots\dots E\text{-III-36}$$

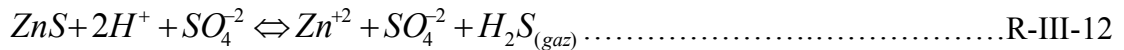
Le produit $\gamma_{H^+}^2 \gamma_{SO_4}$ étant connu, la constante d'équilibre $K_a^{(1)}$ peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$K_a^{(1)} = \frac{[Zn^{+2}][H_2S]_{aq} \gamma_{ZnSO_4}^2}{[H^+]^2 \gamma_{H^+}^2 \gamma_{SO_4}} \dots\dots\dots E\text{-III-37}$$

en faisant intervenir la constante d'équilibre K_c relative aux concentrations :

$$K_a^{(1)} = K_c^{(1)} \frac{\gamma_{ZnSO_4}^2}{\gamma_{H^+}^2 \gamma_{SO_4}} \dots\dots\dots E\text{-III-38}$$

La constante d'équilibre de la réaction avec l'hydrogène sulfuré sous forme de gaz:



Le coefficient de Henry est donné sous la forme :

$$H_{H_2S} = \frac{P_{H_2S}}{x_{H_2S}} \dots\dots\dots E-III-39$$

avec la fraction molaire en hydrogène sulfuré égale :

$$x_{H_2S} = \frac{n_{(H_2S)aq}}{x_{H_2O}} = \frac{[H_2S]_{aq}}{55,56} \dots\dots\dots E-III-40$$

A partir de l'équation (E-III-39) et l'équation (E-III-40) on obtient la relation donnant la concentration en hydrogène :

$$[H_{H_2S}]_{aq} = \frac{55,56 P_{H_2S}}{H_{H_2S}} \dots\dots\dots E-III-41$$

La constante d'équilibre $K_a^{(3)}$ se traduit en fonction de la constante d'équilibre $K_a^{(1)}$:

$$K_a^{(3)} = K_a^{(1)} \frac{P_{H_2S}}{[H_{H_2S}]} \dots\dots\dots E-III-42$$

Soit

$$K_a^{(3)} = K_a^{(1)} \frac{H}{55,56} = \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2} \frac{\gamma_{ZnSO_4}^2}{\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}} P_{H_2S} \dots\dots\dots E-III-43$$

ou

$$K_a^{(3)} = K_c^{(3)} \frac{\gamma_{ZnSO_4}^2}{\gamma_H^2 \gamma_{SO_4}} \dots\dots\dots E-III-44$$

Avec $K_c^{(3)} = \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2} P_{H_2S} \dots\dots\dots E-III-45$

III-5-1- Résultats et commentaires.

L'équilibre de la réaction dépend de la concentration initiale en acide sulfurique. La concentration en zinc dissous est à ces températures, proportionnelle à la concentration initiale en acide sulfurique jusqu'à 1M. Nous avons élaboré à cette fin un code machine en langage Fortran qui permet ainsi le calcul de la constante d'équilibre.

La molalité est donné en fonction de concentration finale en acide reportées par l'équation suivante

$$m = \frac{1000C}{1000P_s - MC} \dots\dots\dots E-III-46$$

avec:

p_s: masse volumique de la solution.

M: masse molaire de l'acide sulfurique.

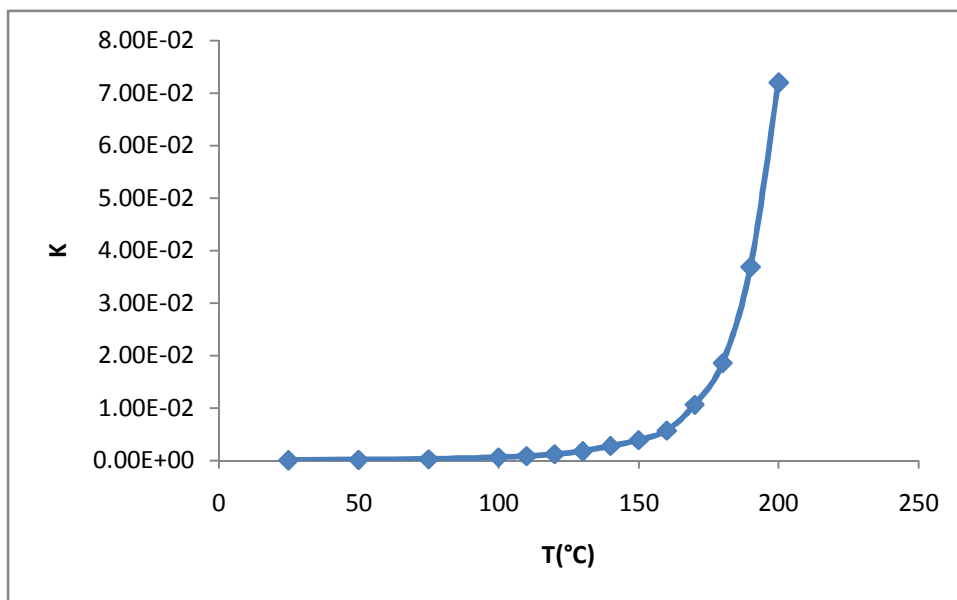


Figure (III-3) Constante d'équilibre en fonction de la température.

La figure (III-3) montre que la constante d'équilibre croit fortement en fonction de la température après 160°C, ce qui montre que cette réaction de dissolution est endothermique.

L'élévation de température provoque un accroissement de la dissolution dans le sens endothermique qui s'oppose à l'augmentation de cette température,

Une équation qui relie la constante d'équilibre en fonction de température est déduite:

$$K = 10^{-13}T^6 - 6.10^{-11}T^5 + 10^{-08}T^4 - 2.10^{-06}T^3 - 0.003T + 0.033 \dots\dots\dots E-III-47$$

avec

$$R^2 = 0.999$$

L'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{298,15}$ de la réaction peut être calculée à partir des valeurs données par la littérature.

L'enthalpie standard de la réaction :

$$\Delta H^\circ_{298,15} = \Delta H^\circ_{Zn^{+2}} + \Delta H^\circ_{SO_4} + \Delta H^\circ_{(H_2S)_{aq}} - \Delta H^\circ_{ZnS} - 2\Delta H^\circ_{H^+} - \Delta H^\circ_{SO_4} \dots\dots\dots E-III-48$$

Les enthalpies standards $\Delta H^\circ_{SO_4}$ s'éliminent et il vient:

$$\Delta H^\circ_{298,15} = -152,28 - 39,29 + 205,03 = 13,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 298,15^\circ\text{K}$$

De même pour les entropies standards :

$$\Delta S^\circ_{298,15} = \Delta S^\circ_{Zn^{+2}} + \Delta S^\circ_{SO_4} + \Delta S^\circ_{(H_2S)_{aq}} - \Delta S^\circ_{ZnS} - 2\Delta S^\circ_{H^+} - \Delta S^\circ_{SO_4} \dots\dots\dots E-III-49$$

Soit $\Delta S^\circ_{298,15} = 106,38 + 122,06 - 57,60 = -41,92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

L'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{298,15} = \Delta H^\circ_{298,15} - T\Delta S^\circ_{298,15} = 25,96 \text{ K} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'enthalpie libre de réaction $\Delta G_{T,P}$ est nulle à l'équilibre donc :

$$\Delta G_{T,P} = RT \ln K_a + \Delta G^\circ = 0 \dots\dots\dots E-III-50$$

ΔG° : enthalpie libre standard pour des réactifs et des produits considérés dans leur état standard.

donc: $\Delta G^\circ = - RT \ln K_a \dots\dots\dots E-III-51$

La constante d'action de masse $K_a^{(1)}$ relative aux activités à 25°C:

$$K_a^{(1)} = 2,83 \cdot 10^{-5}$$

Cette valeur est indicative, puisque nous ne tenons pas compte des espèces HSO_4^- et H_2SO_4 .

La fonction d'état de HELMHOLTZ donnant l'énergie libre applicable à des réactions isothermes et isochores :

$$F = U - TS \dots\dots\dots \text{E-III-52}$$

On emploie l'énergie libre de GIBBS applicable à des réactions isothermes et, la relation liant ces deux fonctions d'état est:

$$G = U + PV - TS = F + PV \dots\dots\dots \text{E-III-53}$$

Pour une modification isotherme:

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta F)_{T,P} + V\Delta P + P\Delta V \dots\dots\dots \text{E-III-54}$$

avec :

$P\Delta V$: le milieu est un liquide dont le coefficient de compressibilité isotherme X_T est de l'ordre de 10^{-11} Pa^{-1} . Dans les conditions des expériences de notre étude

$$X_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T = 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \dots\dots\dots \text{E-III-55}$$

donc $\Delta V = X_T \cdot V \cdot \Delta P \dots\dots\dots \text{E-III-56}$

et $P\Delta V = -50 \cdot 10^5 \cdot 10^{-11} \cdot 400 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 10^5 = -10^{-1} \text{ J}$

Cette Quantité est négligeable.

$V\Delta P$: La réaction de dissolution amène une diminution de pression évaluée.

pour une grand écart à $7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$:

$$V\Delta P = 400 \cdot 10^{-6} \cdot (-7 \cdot 10^5) = -0.28 \text{ kJ}$$

L'énergie libre standard ΔG° de la réaction est de $25,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En dérivant l'expression de ΔG° :

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \left(\frac{\Delta G_T}{RT} \right) = \frac{\Delta G_T}{RT^2} - \frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta G_T}{dT} \dots \dots \dots \text{E-III-57}$$

Sachant que $\left(\frac{\delta G}{\delta T} \right)_P = -S$, d'où :

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \left(\frac{1}{RT^2} \right) (\Delta G_T + T \Delta S_T) \dots \dots \dots \text{E-III-58}$$

En utilisant la relation de GIBBS-HELMHOLTZ $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S^\circ$:

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \dots \dots \dots \text{E-III-59}$$

ΔH_T est l'enthalpie standard de réaction à pression constante.

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots \dots \dots \text{E-III-60}$$

En supposant ΔH constante dans le domaine de température considéré, et en intégrant cette équation par rapport à la température:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{RT} - C^{te} \dots \dots \dots \text{E-III-61}$$

La pente de la droite obtenue en portant $\ln K_a$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer l'enthalpie de la réaction.

La figure (III-3) montre trois domaines distincts :

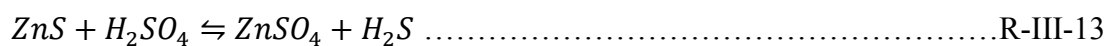
- entre 25 et 100°C, l'enthalpie de réaction est $\Delta h = 23,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- entre 110 et 150°C l'enthalpie de réaction est $\Delta h = 50,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- entre 160 et 200°C l'enthalpie est $106,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'enthalpie de la réaction calculée d'après les données thermodynamiques [88] $\Delta H_{298,15} = 13,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a une valeur relativement proche de celle trouvée en-dessous de 100°C.

A 119°C, le soufre est un liquide jaune clair très mobile. Sa viscosité va encore diminuer si l'on chauffe jusqu'à 155°C. C'est le soufre λ (correspond à un cycle octogonal gauche de distance interatomique égale à 2,07Å), formé, comme les deux phases solides précédentes de molécules S₈ cycliques. Si la température dépasse 160°C, le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit. Le maximum de viscosité est atteint à 190°C : c'est le soufre μ (La distance interatomique est de 1,8Å), formé de chaînes S_n obtenues par rupture des cycles S₈ et liaison bout-à-bout des fragments obtenus.

La dissolution du sulfure de zinc en milieu sulfurique s'accompagne au-dessus de 160°C d'une production de soufre qui croît en fonction de la température. Deux types de réactions sont donc envisageables:

1. entre 25°C et 160°C:



La dissolution du Sphalérite est lente. L'enthalpie de réaction est de 23,3 kJ.mol⁻¹ entre 25 et 100°C et de 50,85 kJ.mol⁻¹ entre 110 et 150°C.

2. Au-dessus de 160°C:

Dans la figure (III-4), on observe une augmentation de la consommation d'acide sulfurique entre 130°C et 170°C. Le rapport molaire (R) décroît ensuite jusqu'à 200°C.

Lors de la réaction simple de dissolution de la Sphalérite, Le rapport molaire du nombre de moles d'acide sulfurique consommé sur le nombre de moles de Sphalérite dissous par rapport à la température devrait être égal à 1.

Une fonction qui lie le rapport molaire en fonction de température est déduit :

$$\text{R} = -410^{-11}\text{T}^6 + 410^{-08}\text{T}^5 - 10^{-05}\text{T}^4 + 0.003\text{T}^3 - 0.334\text{T}^2 + 19.65\text{T} - 471.6 \dots\dots\dots \text{E-III-62}$$

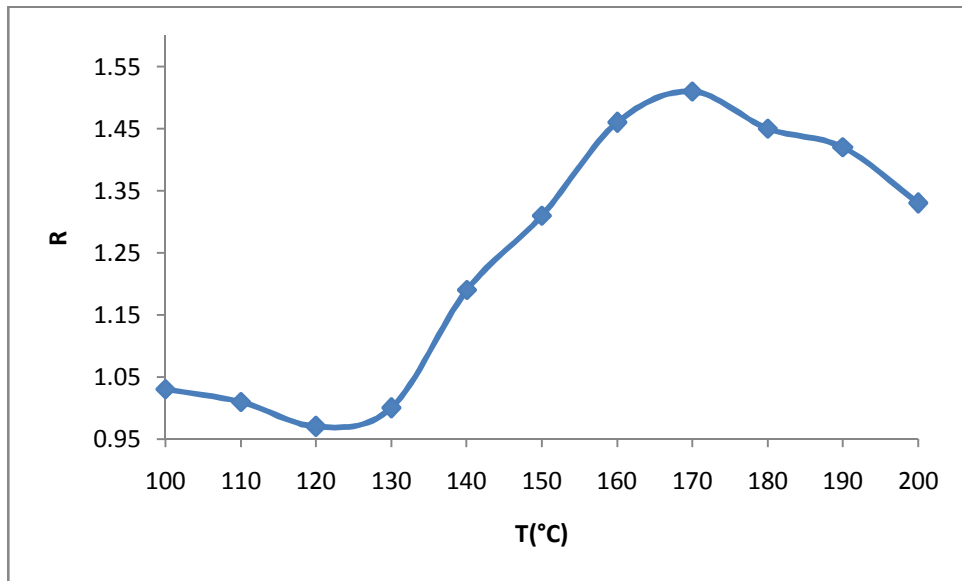


Figure (III-4) Evolution du rapport molaire « R » en fonction de la température

Chapitre IV

***ETUDE DE LA REACTION DE
DISSOLUTION DE LA
SPHALERITE EN PRESENCE
D'OXYGENE***

IV-Etude de la réaction de dissolution de la sphalérite en présence d'oxygène

La lixiviation sous pression de la sphalérite d'Algérie dans un acide sulfurique aqueux a été étudiée dans un autoclave à des températures allant jusqu'à 200°C avec la présence d'oxygène. De nombreux paramètres ont été impliqués dans cette réaction: influence du temps, de la masse initiale de sulfure de zinc, de la pression de l'oxygène, de la température et de la concentration de l'acide sulfurique. Un modèle cinétique en tenant compte de ces facteurs est proposé. D'un autre côté, le rôle de l'hydrogène sulfuré sur l'état d'avancement de la dissolution est mis en évidence.

IV-1-Bilan de gisement de Chaabet el Hamra (Setif)

IV-1-1-Bilan d'exploitation de la partie supérieure PR 0 – PR 10

Durant la période de recherche et de préparation de 1994 à 1999, le gisement était mal connu et malgré sa complexité, les différentes interprétations et hypothèses l'ont rendu plus complexe que sa nature d'origine ce qui a entraîné une mauvaise préparation de cette partie du gisement.

En 1999, année d'entrée en exploitation, les blocs à exploiter étaient déjà à moitié épuisés et ceux qui restent à exploiter ne sont connus qu'à partir d'un sondage.

Cette expérience de la partie supérieure ne peut être prise comme modèle pour la préparation et la mise en exploitation de la partie inférieure pour les raisons citées en dessus mais aussi pour les causes suivantes durant la période des travaux de recherches et de préparations une partie provenait des travaux d'abattage pour assurer une production marchande de l'unité d'où une confusion dans la nature des travaux de recherche, préparatoires et d'exploitation avec constitution des stocks inconnus en matière de qualité et de quantité.

Cette mauvaise étape de préparation a eu par la suite des conséquences négatives sur la phase d'exploitation proprement dite, malgré qu'une nette amélioration en matière de teneur entre les deux étapes qui est passée de 3,86 à 5,23 % (preuve est que le projet ENOF 96 est réalisé à 83%).

L'application de certains taux réalisés dans la partie supérieure sur la partie inférieure, il est difficile d'avancer des paramètres malgré qu'il s'agisse du même gisement parce que tout dépendra de la méthode de préparation et d'exploitation de cette partie du gisement.

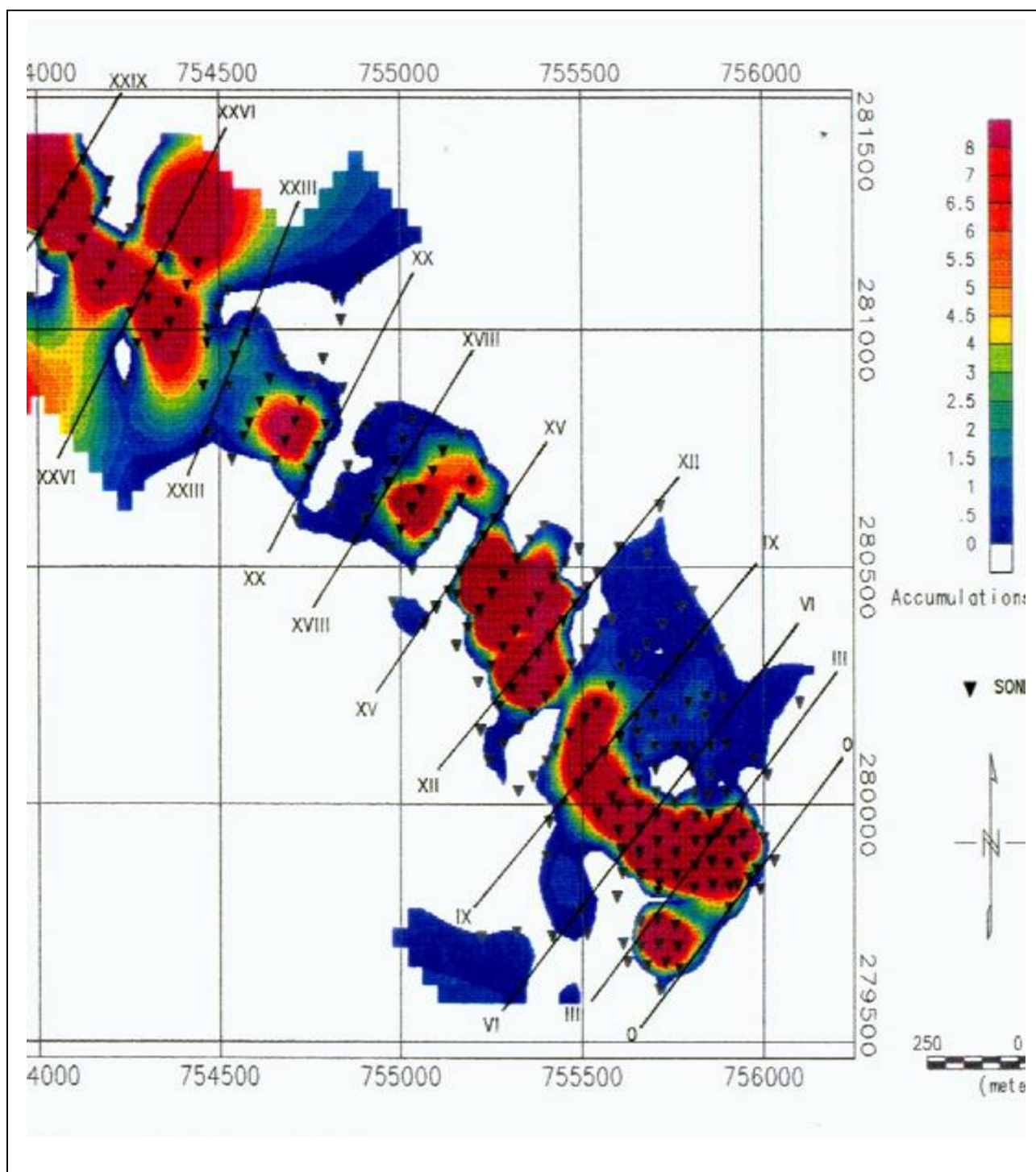
IV-1-2-Réévaluation ENOF 2002

Cette estimation a été faite suite à l'écart important constaté entre l'expertise SIDAM 1994 (confirmant l'estimation ORGM 1992) qui est de 1 594 127 tonnes à 7,97 % et l'estimation ENOF 1996 à 644 525 à 7,80 % en catégorie C₁ + C₂.

L'évaluation ENOF 2002 à 957 514 tonnes à 8,01% en catégorie C₁ est plus proche de celle de SIDAM pour les mêmes zones prises en considération. En effet certaines zones ne peuvent être retenues :

- Zone du profil 10 qui constitue le stot de protection de toute la mine, son tonnage est de 326 087 tonnes à 5,50%.
- Zone du sondage 393 sur le profil 12 qui est en dehors des limites d'exploitation son tonnages est de 64 331 tonnes à 14,05%.
- Zone située au-delà du profil 15 à cause du rejet important de la faille latitudinale sont tonnage est de 86 312 tonnes à 5,69%.

Donc un tonnage de 476 730 tonnes à 6,69% ne sera pas retenu et les réserves de SIDAM seront de 1117 730 tonnes à 8,51%. En catégorie C₁.



Plan (IV-1) Distribution des accumulations dans le corps de minerai N° 1 du gisement de Chabetel-Hamra (Setif)

IV-1-3-Composition chimique moyenne de concentré de la blende d'après ALZINC

Teneur en %	Blende Pérou	Blende Algérie (Chabat el Hamra)
Zn	55.77	53.48
Cd	0.104	0.10
Ag	0.0055	0.0004
Fe	7.43	7.42
Pb	1.13	1.01
Cu	0.51	0.033
S	32.3	33.99
SiO₂	1.35	0.28
Mn	0.21	0.003
Cl	0.014	0.014
F	0.0204	0.0264
Mg	0.77	0.0046
Sb	0.013	0.0046
Co	0.002	0.0017
As	0.016	0.02
Ni	0.0018	0.0015
Ca	0.58	0.75
Na	0.0066	0.0066
K	0.019	0.019
Ge	0.0002	0.0002
Cr	0.0016	0.0016
Sn	0.0012	0.056
Tl	0.0004	0.0005
In	/	0.0086
Ba	0.042	0.004
Bi		0.0028

Table (IV-1) Composition chimique moyenne de concentré de la blende

IV-2- Partie expérimentale :

L'échantillon sélectionné contenait 98,49% de sphalérite, à moins de 0,04 g / kg de fer, de 0,25 g / kg de cobalt, de 0,20 g / kg d'aluminium, la concentration d'autres éléments mineurs a été négligeable. L'analyse par absorption atomique de la sphalérite a donné la composition suivant S = 32,15% et Zn = 66 345%.

Les expériences sont réalisées dans un autoclave. Son inclinaison par rapport à l'horizontale est de 10°. Il a été agité par balancement (120 tr / min) et chauffé électriquement; la température a été mesurée par la résistance des capteurs et la pression de température par des capteurs de pression. Le volume de solution utilisé est toujours de 400 ml. Les gaz ont été introduits juste avant agitation. Les mesures de la solution ont été réalisées à la fin des expériences, après refroidissement de l'autoclave.

L'acide sulfurique est un réactif de qualité analytique.

La concentration en zinc dissous a été déterminée par analyse volumétrique.

IV-2- 1-Dissolution du Sphalérite en fonction du temps

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par 400ml d'une solution d'acide sulfurique (0,125M et 0,5M) dans un autoclave à un Pression partielle d'oxygène : 10⁶ Pa et des températures allant de 50 à 200°C durant un temps allant de 2 à 120 mn.

Le mode expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

IV-2- 1-1-Résultats et commentaires :**IV-2- 1- 1-1-En milieu sulfurique 0,125M:****IV-2- 1- 1-1-1-Aux températures inférieures ou égales à 180°C**

D'après la figue (IV-1), les courbes entre 15 et 120min sont voisines d'une droite

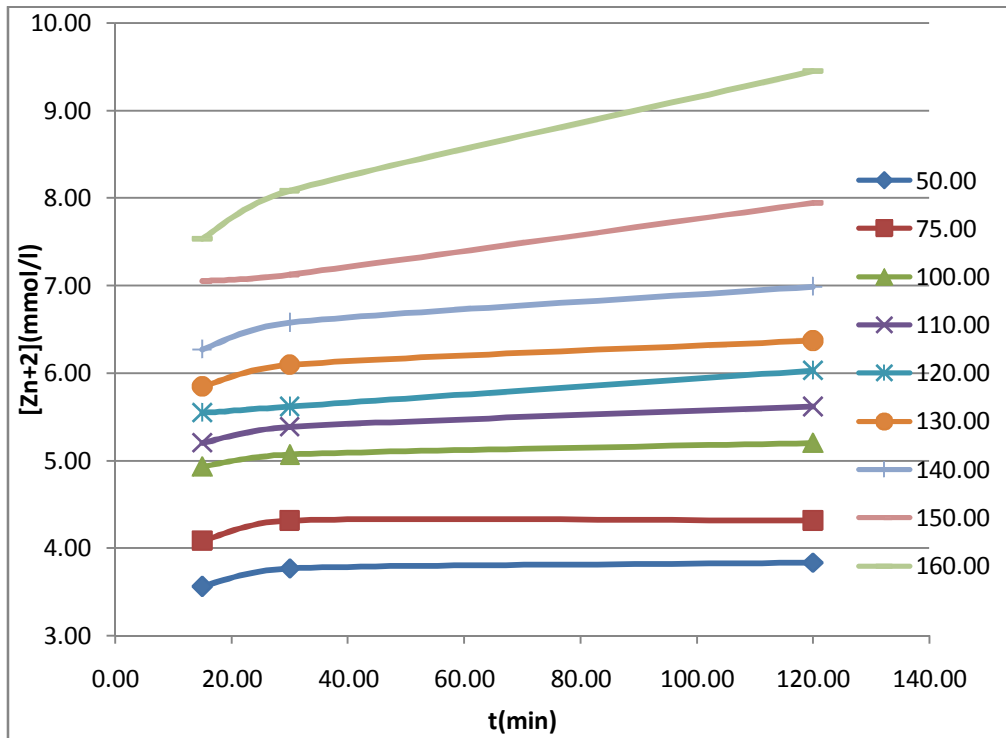


Figure (IV-1) dissociation de la sphalérite en fonction du temps entre 50°C et 160°C

Dans le cas ou la Température T=130°C on a deux cas :

➤ Cas d'un temps inférieur à 15 minutes

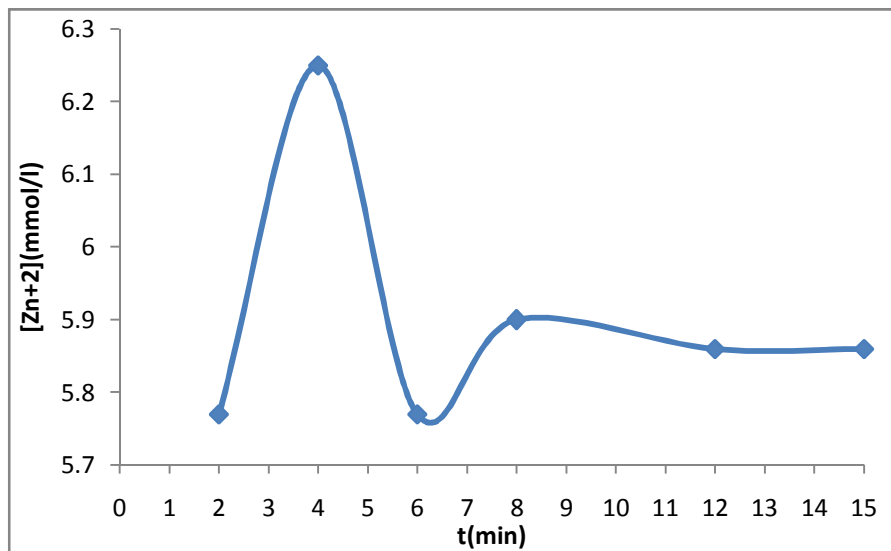
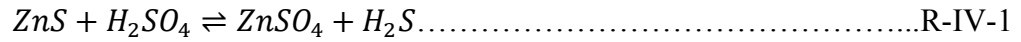


Figure (IV-2) dissociation de la sphalérite entre 0 et 15min pour T=130°C

D'après la courbe on remarque qu'il y'a une très grande incertitude sur la détermination de la concentration en blende dissoute causé par le refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel,...)

Cette courbe représente la dissolution du sulfure de zinc par l'acide sulfurique



Cette réaction est trop rapide, et les mesures trop peu précises pour permettre d'obtenir une vitesse initiale significative.

➤ Cas d'un temps supérieur à 15 minutes

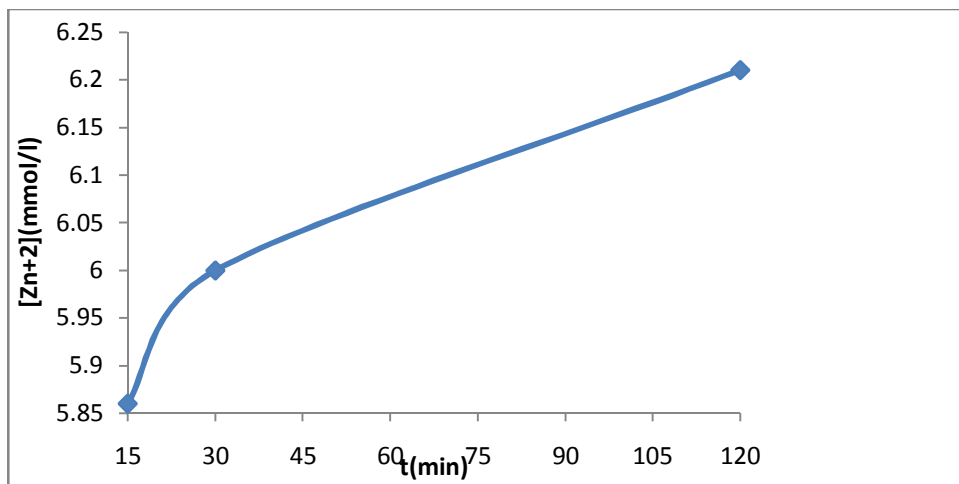


Figure (IV-3) dissociation de la sphalérite entre 15 et 120min pour T=130°C

La pente de cette droite permet de définir une vitesse de réaction moyenne qui correspond à la partie linéaire des courbes de dissolution

$$[Zn^{+2}]_t = 0.003t + 5.859 \dots\dots\dots E-IV-1$$

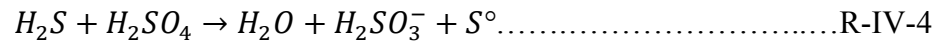
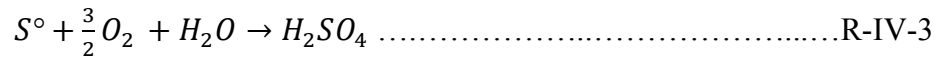
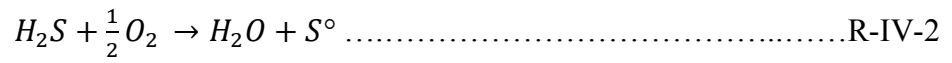
Avec R² = 0.925

Cette équation est de la forme $[Zn^{+2}]_t = Kt + [Zn^{+2}]_{eq} \dots\dots\dots E-IV-2$

[Zn]_t : concentration de zinc total dissous en fin de manipulation pour une durée Δt=120 mn.

[Zn]_{eq}: concentration de zinc dissous à l'équilibre sans oxygène .

À partir de 15 minutes la réaction est plus lente correspondant aux oxydations de l'hydrogène sulfure et du soufre.



IV-2- 1- 1-1-2-Aux températures supérieures à 180°C.

A 190 et 200°C, les courbes de la figure (IV-4) présentent une Légère concavité tournée vers l'axe des temps. L'équilibre correspondant à la première réaction peut être considéré comme atteint.

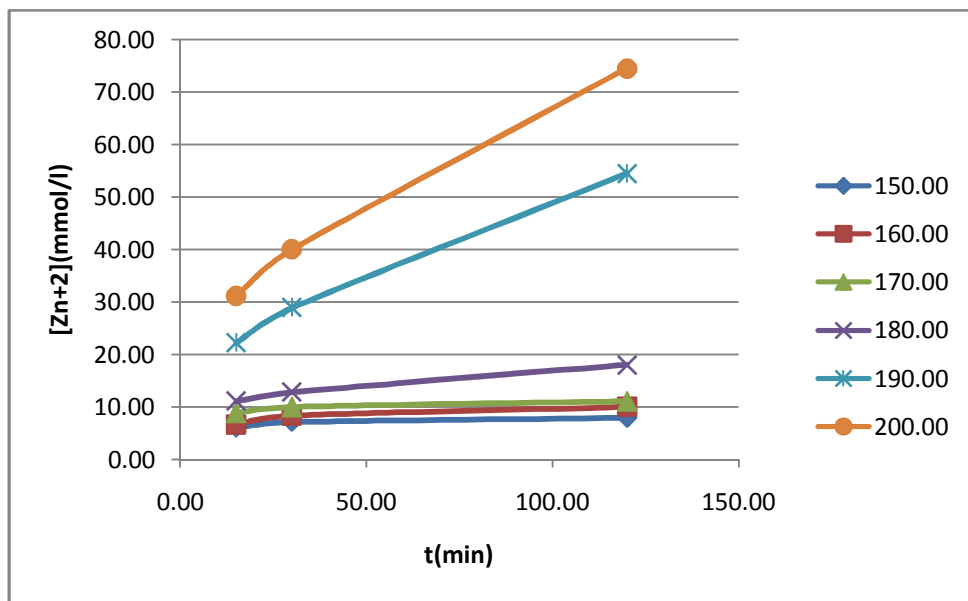


Figure (IV-4) dissociation de la sphalérite en fonction du temps entre 150°C et 200°C

Dans le cas où la température T=190°C, la concentration de zinc total dissous, est tracé en fonction de temps dans la figure (IV-5). Ce graphe montre que la pente de cette droite permet de définir une vitesse de réaction moyenne.

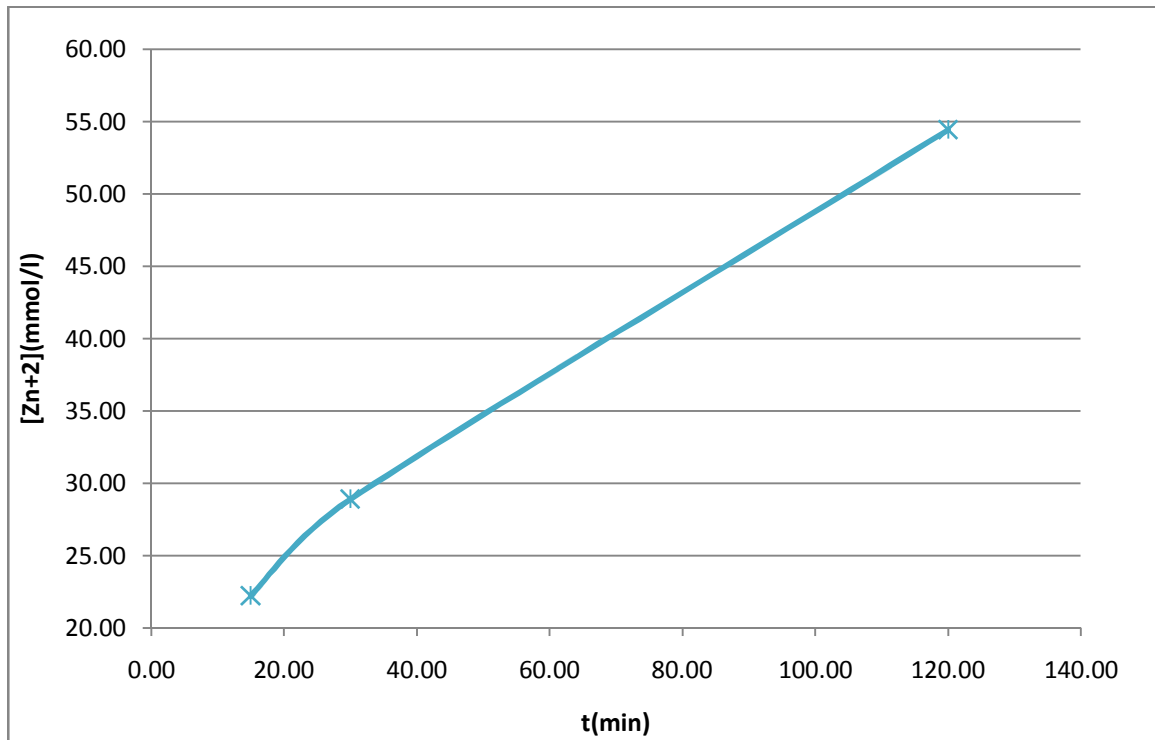


Figure (IV-5) dissociation de la sphalérite entre 15 et 120min pour T=190°C

la vitesse de réaction moyenne est définie en prenant l'accroissement $\Delta[Zn^{2+}]/\Delta t$:

$$[Zn^{2+}]_t = 1,919 + 0,028t \dots\dots\dots E-IV-3$$

Avec $R^2 = 0.994$

Cette équation est de la forme $[Zn^{+2}]_t = Kt + [Zn^{+2}]_{eq}$

La relation $[Zn^{2+}]_t = [Zn^{2+}]_{eq} + kt$ est moins testé en raison de la participation des réactions d'oxydation du soufre et de l'hydrogène sulfuré. Les réactions d'oxydation de soufre et de la décomposition du sulfure d'hydrogène sont ajoutées à la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

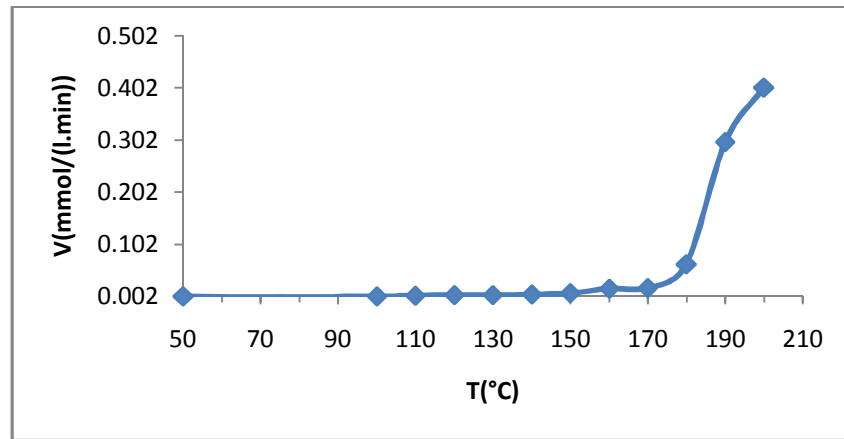


Figure (IV-6) La vitesse de réaction moyenne pour différentes températures

A partir du graphe de la figure (IV-6) en tire la relation entre la vitesse et la température

$$V = 9E-09T^4 - 4E-06T^3 + 0.000T^2 - 0.035T + 0.795 \dots\dots\dots E-IV-4$$

avec $R^2 = 0.959$

IV-2- 1- 1-2-En milieu sulfurique 0, 5M.

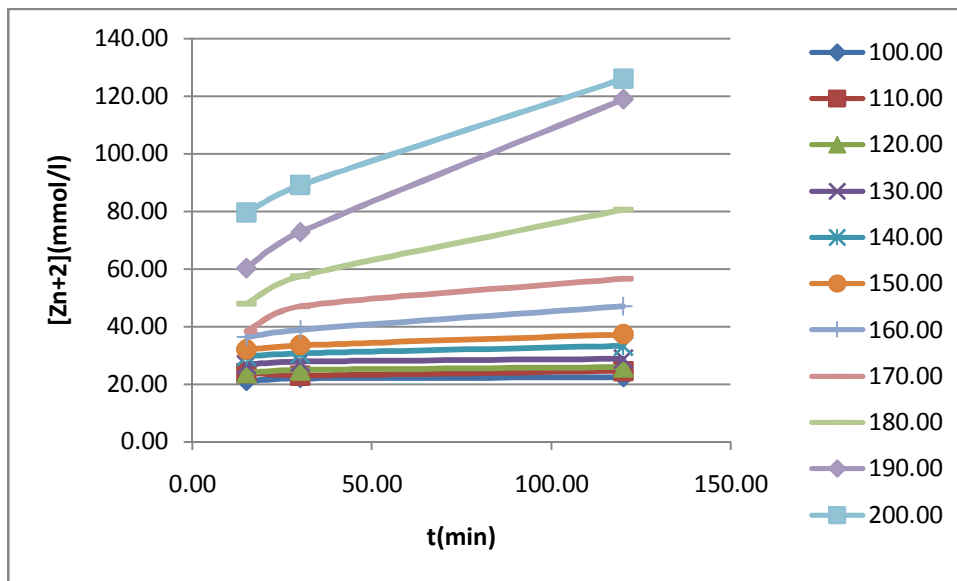


Figure (IV-7) dissociation de la sphalérite en fonction du temps entre 100°C et 200°C

La concentration de zinc total dissous, est tracée en fonction du temps dans la figure (IV-7). Ce graphe correspondant aux réactions d'oxydation. Pour des températures inférieure ou égales 150°C et pour un temps compris entre 15 et 120 minutes les courbes sont linéaires. En outre les courbes sont de plus en plus concaves. Pour des températures inférieure à 170°C,

il ya une diminution pratiquement linéaire du nombre de mole en fonction du temps (20 mn après l'établissement de l'équilibre) .Les courbes sont en bon accord avec la diminution totale de moles gazeuses du système en fonction du temps. La vitesse de réaction moyenne est de la forme :

$$\frac{([Zn^{2+}]_{120mn} - [Zn^{2+}]_{\text{éq}})}{\Delta t} \dots\dots\dots E-IV-5$$

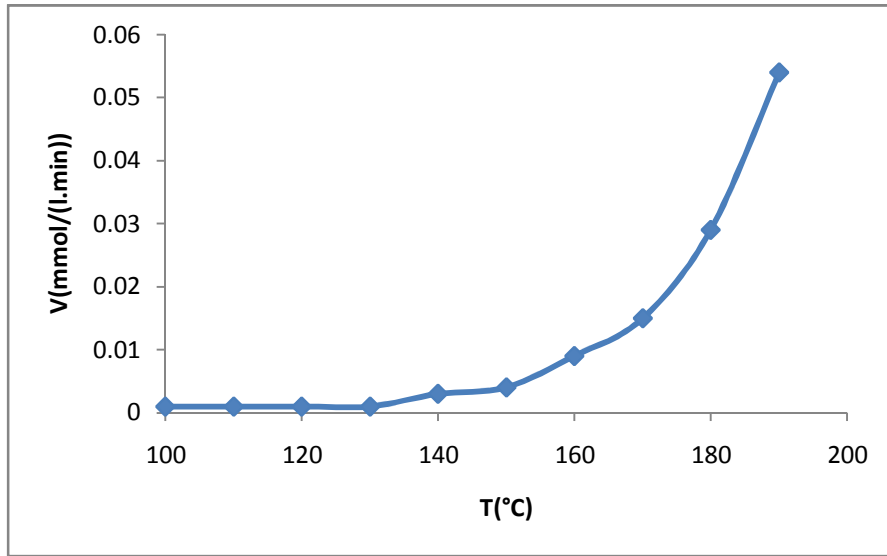


Figure (IV-8) La vitesse de réaction moyenne pour différentes températures

A partir du graphe de la figure (IV-8) La vitesse de réaction est pratiquement linéaire pour des températures inférieures à 130°C. A partir 130°C et inférieure à 150°, la vitesse est légèrement augmenté. A partir 150°C, la vitesse est considérablement augmentée.

A partir du graphe de la figure (IV-8) en tire la relation entre la vitesse et la température

$$V = 3E-09T^4 - 2E-06T^3 + 0.000T^2 - 0.026T + 0.834 \dots\dots\dots E-IV-6$$

avec $R^2 = 0.999$.

IV-2-2- Influence de la masse initiale en Sphalérite:

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g-50g) par 400ml d'une solution d'acide sulfurique (0,125M) dans un autoclave à une Pression partielle d'oxygène : 10^6 Pa et des températures entre 130 et 190°C durant un temps égal à 120 mn.

A un instant donné, les vitesses de réactions hétérogènes de dissolution de particules solides sont proportionnelles à la surface exposée à l'attaque. Dans le cas des pourcentages faibles de solide dissous obtenus ne permettent pas d'utiliser une formulation ordinaire.

IV-2-2 -1- Dissolution a 130°C.

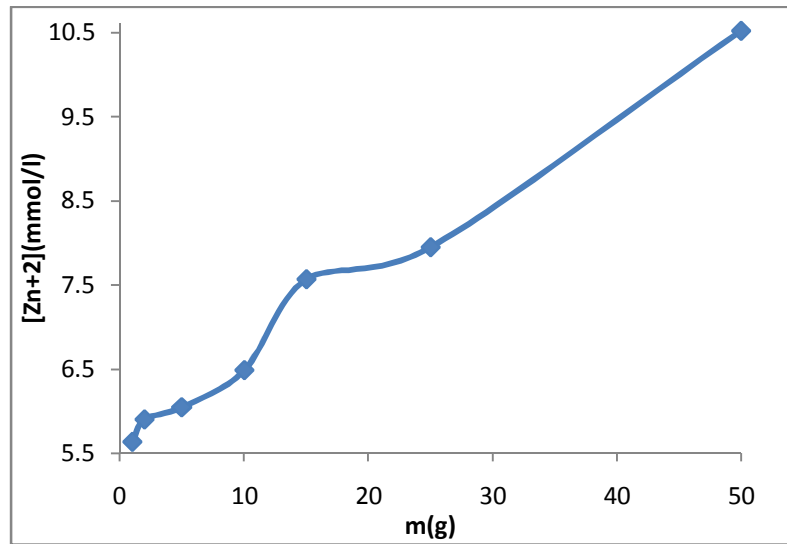


Figure (IV-9) Dissolution de la blende en fonction de la masse initiale de ZnS

la vitesse de réaction moyenne est définie en prenant l'accroissement $\Delta[Zn^{2+}]/\Delta t$:

$$[Zn^{2+}]_t = 0,097 + 5,649t \dots\dots\dots E-IV-7$$

avec $R^2 = 0.984$

La concentration en zinc dissous, est tracée en fonction de la masse initiale de ZnS dans la figure (IV-9). Ce graphe montre que la courbe est presque une droite dont la pente varie légèrement avec la masse initiale de sphalérite. Cette courbe ne passe pas par l'origine.

Cette dissolution lente montre une dépendance linéaire entre la concentration de zinc dissous et la masse de Sphalérite.

L'équilibre de la réaction:



IV- 2-2 -1- 1-Influence de la masse des grains

Puisque le nombre de moles de zinc dissous dépend du temps de dissolution, l'équation de la vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$[Zn^{+2}]_t = Kt + [Zn^{+2}]_{eq} \dots\dots\dots E-IV-8$$

Avec :

$[Zn]_t$: le nombre de moles de zinc total dissous en fin de manipulation.

$[Zn]_{eq}$: le nombre de moles de zinc dissous à l'équilibre sans oxygène

La dissolution dépend pratiquement linéairement de la masse initiale de ZnS, il vient:

$$d[Zn^{2+}]/dt = k'm \dots\dots\dots E-IV-9$$

d'où

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_{eq} + k'mt \dots\dots\dots E-IV-10$$

Ce résultat montre la dépendance linéaire de la quantité de zinc dissous par rapport au temps quelle que soit la masse initiale de Sphalérite. Il n'est pas possible de déduire de cette relation une conclusion sur la forme des grains de la sphalérite utilisée.

IV-2-2-1- 2-Relation entre la dissolution et la masse initiale en Sphalérite

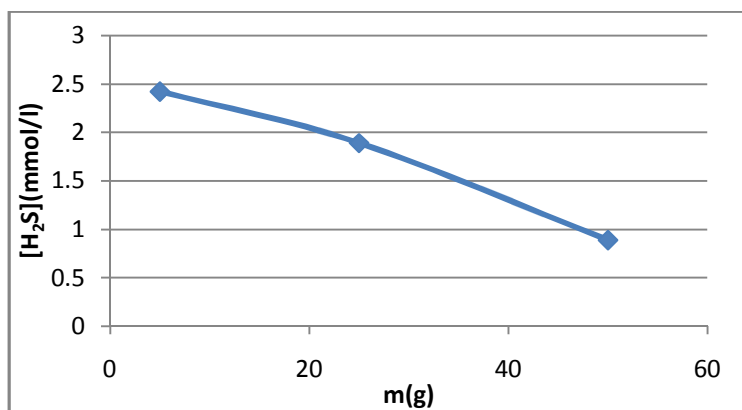


Figure (IV-10) la quantité d'hydrogène sulfuré produite en fonction de la masse initiale de ZnS

La figure (IV-10) montre que la quantité d'hydrogène sulfuré produite décroît en fonction de l'accroissement de la masse initiale de sulfure de zinc. Cette évolution de la quantité d'hydrogène sulfuré indique un accroissement des réactions d'oxydation qui peuvent être :

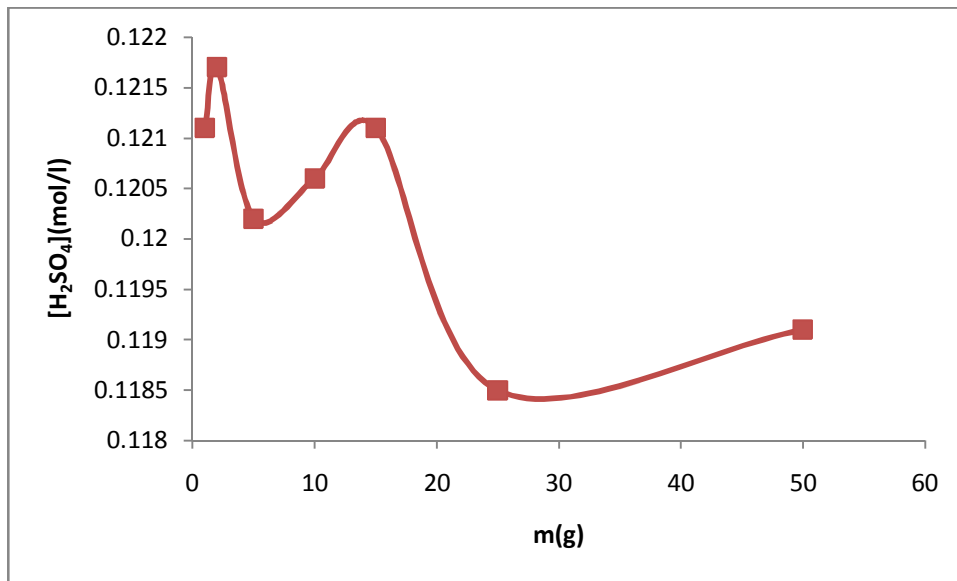
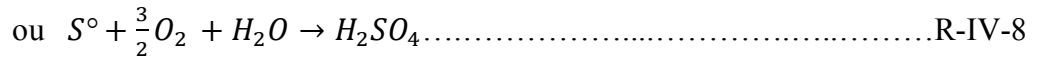
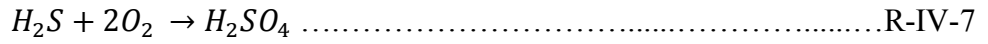
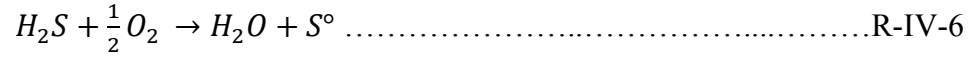


Figure (IV-11) la concentration finale en acide sulfurique en fonction de la masse initiale de ZnS

La figure (IV-11) indique qu'à partir de 2 g de masse initiale de sphalérite, une décroissance de la concentration finale en acide sulfurique, ce qui montre une faible participation des réactions d'oxydation produisant de l'acide sulfurique. Dans ce cas, le sulfure d'hydrogène disparaît partiellement en produisant du soufre élémentaire.

IV-2-2-2- Dissolution à 190°C

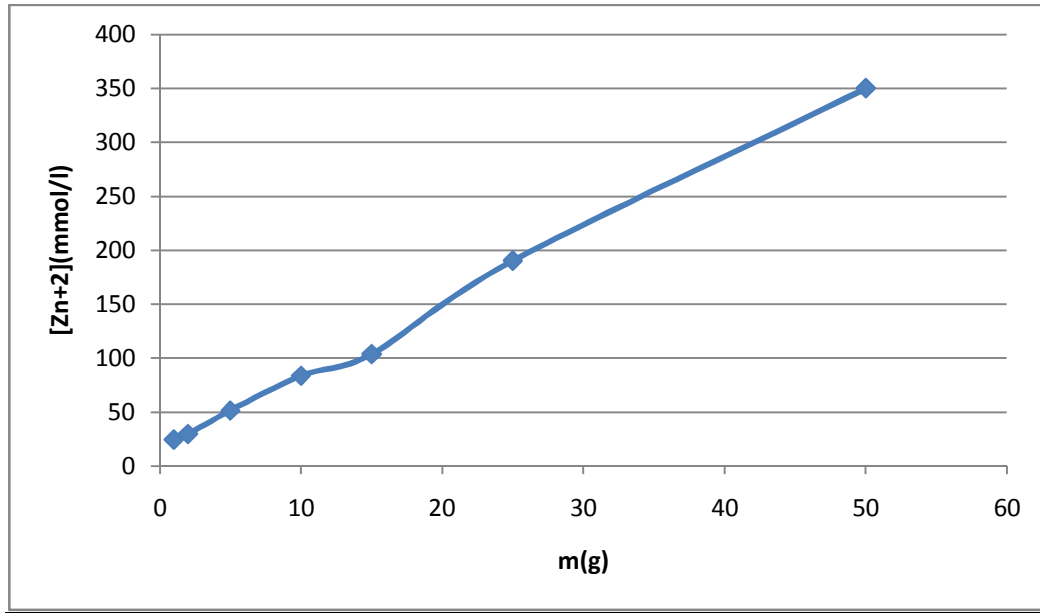


Figure (IV-12) Dissolution de la blende en fonction de la masse initiale de ZnS en présence d'oxygène

La figure (IV-12) montre que la concentration en zinc dissous en présence d'oxygène, est proportionnelle à la masse initiale en Sphalérite suivant l'équation

$$y = 0.668m + 1.612 \dots\dots\dots E-IV-11$$

avec $R^2 = 0.997$

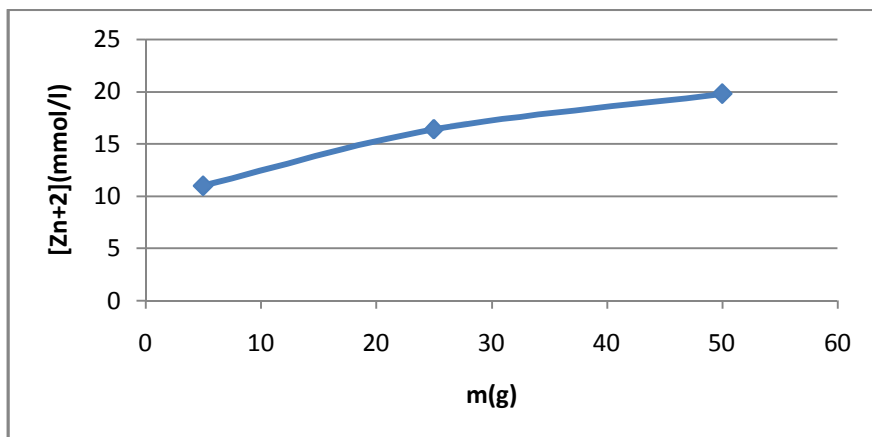


Figure (IV-13) Dissolution de la blende en fonction de la masse initiale de ZnS en absence d'oxygène

La figure (IV-13) montre que la dissolution sans oxygène est pratiquement indépendante de la masse initiale en Sphalérite. La dissolution et les réactions d'oxydation sont rapides.

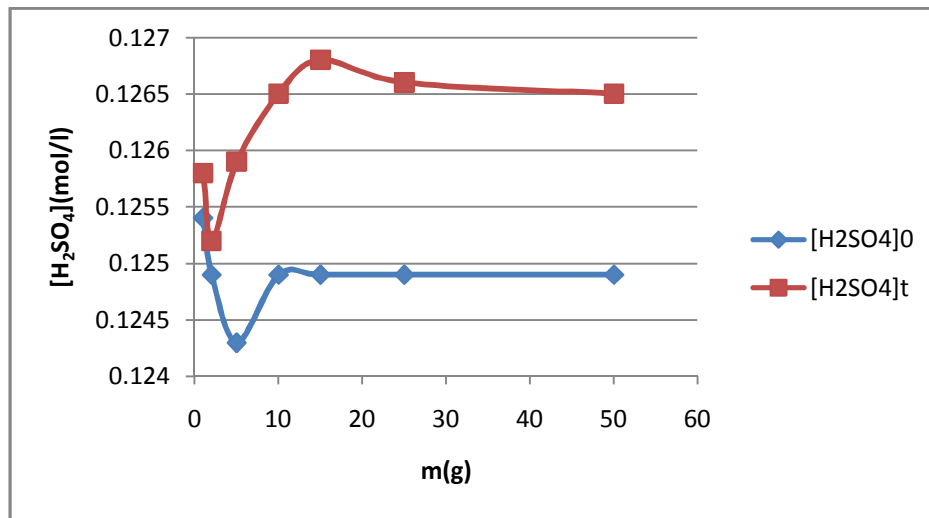


Figure (IV-14) concentration en acide en fonction de la masse initiale de ZnS

La figure (IV-14) montre que la concentration initiale d'acide sulfurique est faible par rapport à la concentration finale en acide. En considérant seulement la réaction de dissolution et d'oxydation, pour une oxydation complète de l'hydrogène sulfuré produit, il faut une même concentration initiale.

Les réactions d'oxydation, en éliminant rapidement l'hydrogène sulfuré, permettent à l'équilibre de dissolution de se déplacer fortement vers la droite :



La figure (IV-12) donne la vitesse de la réaction dans le cas général en fonction de la masse initiale:

$$[\text{Zn}^{2+}]_t = kmt + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq}} \dots\dots\dots \text{E-IV-12}$$

IV-2-3- Influence de la pression partielle d'oxygène .

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par 400ml d'une solution d'acide sulfurique (0,125M) à des températures de 130,150 et 180°C et d'une solution d'acide sulfurique (0,5M) à une température de 150°C dans un autoclave à une pression partielle d'oxygène : allant de 10⁵ à 35 10⁵ Pa durant un temps égal 120 mn.

Le protocole expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

IV-2-3-1-Résultats et commentaires .

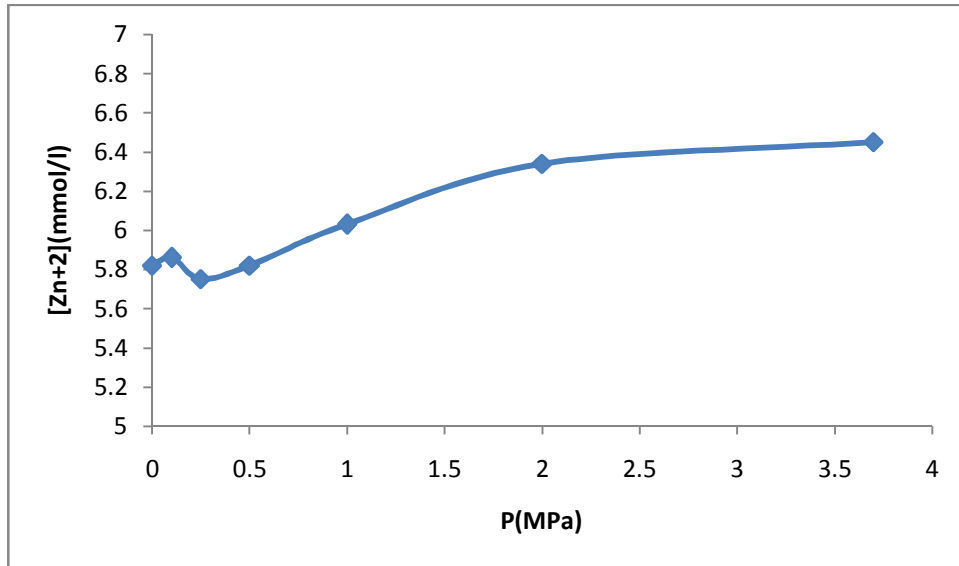


Figure (IV-15) Dissolution de la sphalérite en fonction la pression partielle d'oxygène à 130°C en milieu aqueux sulfurique 0,125M

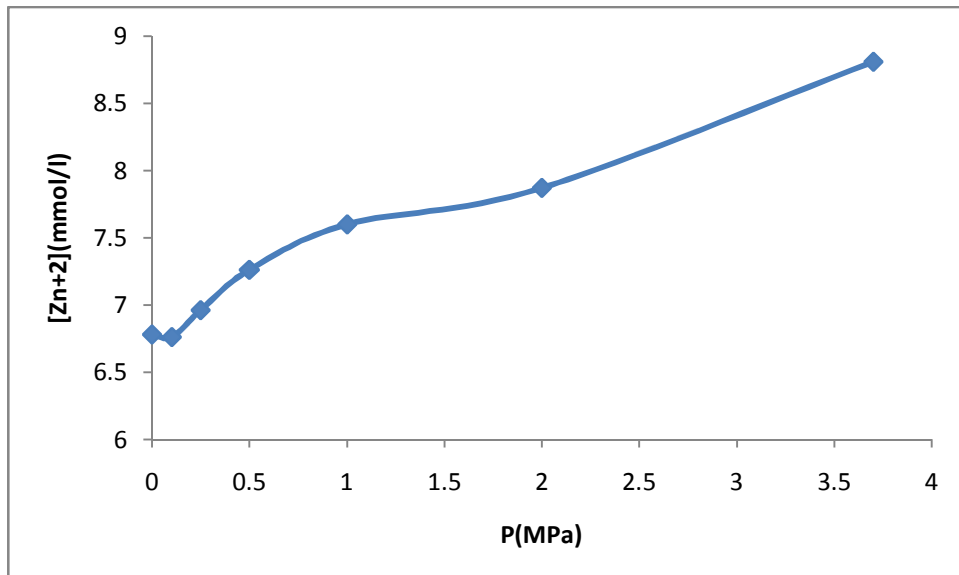


Figure (IV-16) Dissolution de la sphalérite en fonction la pression partielle d'oxygène à 150°C C en milieu aqueux sulfurique 0,125M

A 130 et 150°C, la concentration de zinc dissous dépend légèrement de la pression d'oxygène. A ces températures les réactions sont lentes et consomment donc peu d'oxygène.

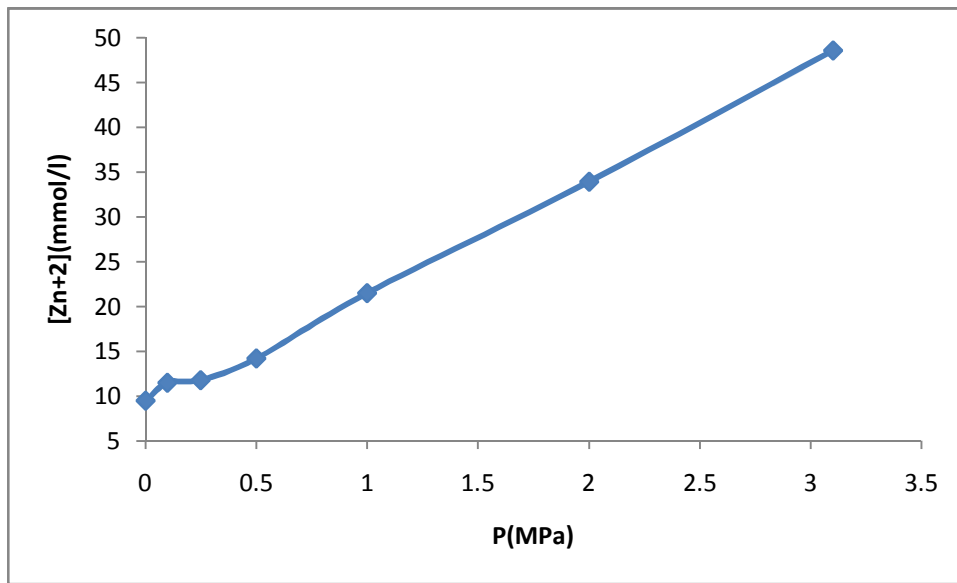


Figure (IV-17) Dissolution de la sphalérite en fonction la pression partielle d'oxygène à 180°C en milieu aqueux sulfurique 0,125M

A 180°C les réactions d'oxydation sont fortement activées, la dissolution augmente de façon importante avec la pression d'oxygène.

Les figures (IV-15) , (IV-16) et (IV-17) montrent que quelle que soit la température, la vitesse de dissolution du Sphalérite est proportionnelle à la pression d'oxygène

$$\frac{[Zn^{+2}]_t - [Zn^{+2}]_{\text{eq}}}{\Delta t} = kP_{O_2} \dots\dots\dots \text{E-IV-13}$$

Avec $[Zn^{2+}]_{\text{eq}}$ ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène.

La pression partielle d'oxygène est proportionnelle à la concentration en oxygène dissous:

$$[O_2] = (M_L/18,016).(P_{O_2}/H_{O_2}).(1/1,0133).(1/V_L) \dots\dots\dots \text{E-IV-14}$$

avec V_L : volume de liquide

donc la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en oxygène dissous :

$$d[Zn^{2+}]/dt = k[O_2] \dots\dots\dots \text{E-IV-15}$$

Les expériences sont effectuées dans un domaine de températures supérieures à la température critique de l'oxygène, l'enthalpie d'adsorption est élevée, l'adsorption est favorisée par une élévation de température. L'oxygène doit donc s'adsorber à la surface de la sphalérite en formant des liaisons chimiques.

En ce qui concerne l'hydrogène sulfuré, sa température critique est élevée. Son adsorption est de nature chimique pour les températures inférieures à 170°C. Cette adsorption peut gêner l'attaque chimique de l'oxygène. Elle diminue lorsque la température augmente et devient négligeable au dessus de 170°C.

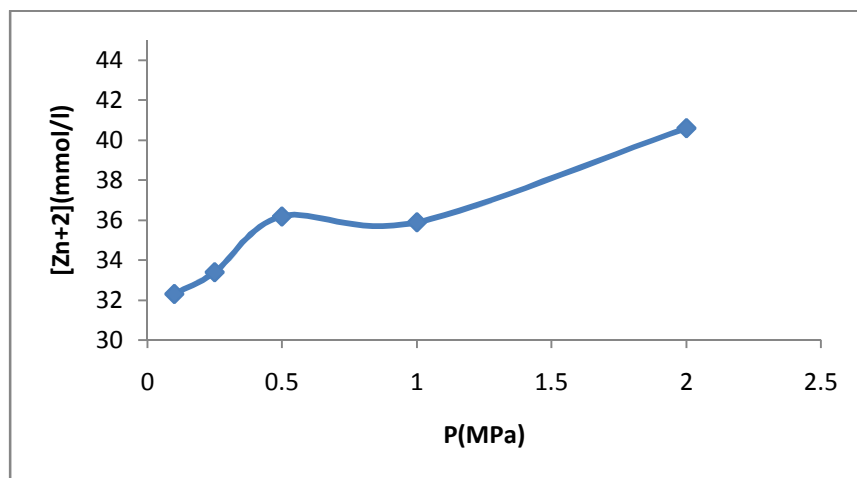


Figure (IV-18) Dissolution de la sphalérite en fonction la pression partielle d'oxygène à 150°C en milieu aqueux sulfurique 0,5M

Pour une concentration en milieu aqueux sulfurique égale 0,5M, à 150°C, la dissolution varie linéairement en fonction de la pression d'oxygène (figureIV18), le taux de dissolution est supérieur à ce qu'il est pour une concentration 0,125M en acide sulfurique.

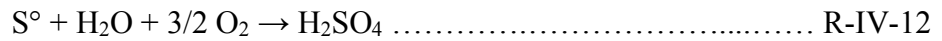
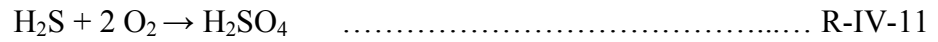
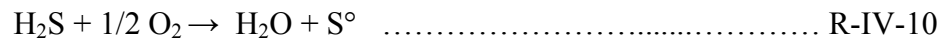
Donc quelle que soit la température, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la pression en oxygène pour une pression allant jusqu'à $35 \cdot 10^5$ Pa et de températures inférieures à 180°C. Aux faibles concentrations et aux températures inférieures à 160°C, la dissolution augmente très peu avec la pression d'oxygène.

La dissolution dépend pratiquement linéairement de la pression d'oxygène, il vient:

$$\Delta \text{Zn}^{2+} / \Delta t = k P_{\text{O}_2}$$

ou $[Zn^{2+}]_t - [Zn^{2+}]_{\text{eq}} = kP_{O_2}t$ E-IV-16

La vitesse de dissolution ainsi obtenue correspond aux réactions suivantes:



IV-2-4- Influence de la concentration initiale en acide sulfurique

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par 400ml d'une solution d'acide sulfurique de 0 à 1M à un Pression partielle d'oxygène 10^6 pour des températures de 150°C et 200°C et sans oxygène pour des températures de 130°C et 190°C durant un temps allant jusqu'à 120 mn.

Le protocole expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

IV-2- 4-1-Résultats et commentaires :

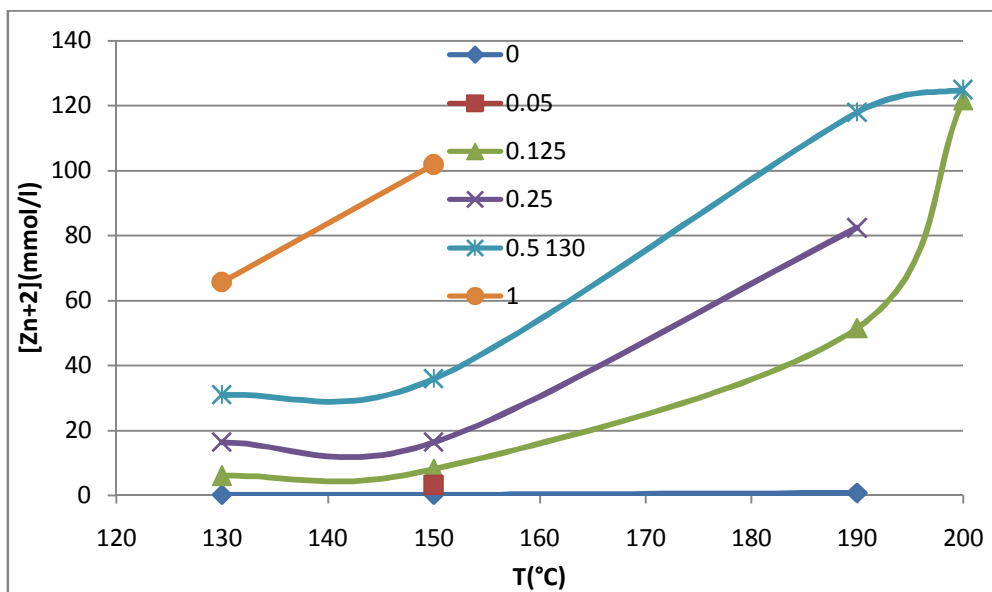


Figure (IV-19) Dissolution de la sphalérite en fonction de la Température par différentes concentrations initiales en acide sulfurique

La figure (IV-19) qui représente la dissolution de la sphalérite en fonction de la température par différentes concentrations initiales en acide sulfurique montre que pour une concentration allant jusqu'à 1M la dissolution augmente lorsque la concentration initiale en acide sulfurique augmente pour une température allant de 150°C à 190°C. Entre 130°C et 150° C la dissolution reste pratiquement invariable quel que soit la concentration. A 200°C la dissolution ne dépend pas de concentration en acide sulfurique.

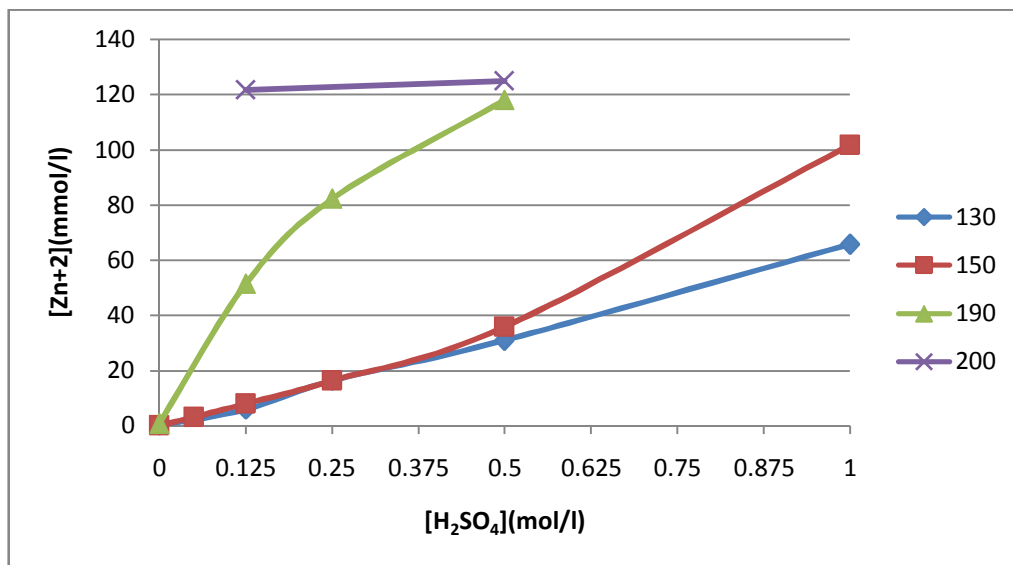


Figure (IV-20) Dissolution de la sphalérite en fonction des concentrations initiales pour différentes concentrations initiales en acide sulfurique

Les figures (IV-19-IV-20) montrent que pour la température 130°C, la concentration en zinc dissous fortement lorsque la concentration initiale en acide sulfurique passe de 0,125 à 0,5M.

La concentration en zinc dissous est pratiquement proportionnelle à la concentration en acide sulfurique d'où :

$$[Zn^{2+}]_t = k_1 [H_2SO_4]_t \dots\dots\dots E-IV-17$$

En outre les équations sans oxygène ont montré que la concentration $[Zn^{2+}]_{eq}$ est également proportionnelle à la concentration en acide sulfurique :

$$[Zn^{2+}]_{\text{éq}} = k_2 [H_2SO_4]_t \dots\dots\dots E-IV-18$$

En tenant compte de cette dissolution sans oxygène, la vitesse de la réaction s'exprime par la relation :

$$[Zn^{2+}]_t - [Zn^{2+}]_{\text{éq}} = (k_1 - k_2) \cdot [H_2SO_4]_t \dots\dots\dots E-IV-19$$

soit d'une manière plus générale :

$$[Zn^{2+}]_t = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} + k \cdot [H_2SO_4]_t \dots\dots\dots E-IV-20$$

Les analyses ont montré que à 130°C, la production d'hydrogène sulfure croit en fonction de l'acidité à 180°C les dissolutions suivies d'une production de soufre qui augmente avec l'acidité.

L'accroissement des ions H⁺ en solution favorise la dissolution.

Pour de faibles acidités et aux basses températures, la dissolution est suivie un processus électrolytique et la vitesse de la réaction dépend de l'acidité de la solution.

Pour les concentrations en acide sulfurique supérieures à 0,5M et aux températures élevées (>160°C), l'hydrogène sulfuré est presque entièrement oxydé en soufre, la réaction globale est activée.

La vitesse de la réaction, quelle que soit la température inférieure à 200°C, et en tenant compte de la dissolution sans oxygène, peut s'écrire :

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} + k [H_2SO_4]_t \dots\dots\dots E-IV-21$$

$[Zn^{2+}]_{\text{éq}}$ est proportionnelle à la concentration initiale en acide sulfurique.

IV-2-5 Influence de l'hydrogène sulfure dans la dissolution:

En milieu sulfurique stœchiométrique, la suppression de l'hydrogène sulfuré, ou l'utilisation de charbon actif, accélère la dissolution. Au contraire, la présence d'hydrogène sulfuré à une pression élevée freine considérablement la dissolution.

L'hydrogène sulfuré formé très rapidement dans les premiers temps de la dissolution et s'oxyde lentement aux températures inférieures à 160°C.

IV-2-5- 1-Dissolution en présence de charbon actif

Le charbon actif présente une bonne conductibilité électrique qui favorise l'échange d'ions sur les sites d'adsorption.

Le charbon actif accélérerait les réactions d'oxydation en remplaçant l'oxygène par le soufre dans les liaisons C-O présentes dans le charbon oxydé. L'hydrogène sulfuré est lui-même adsorbé.

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par une solution d'acide sulfurique (0,125M) à des températures de 130°,150° et 180°C dans un autoclave à une pression partielle d'oxygène de 10^6 Pa durant un temps de 120 mn.

Le mode expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

IV-2-5-1-1 Résultats et commentaires

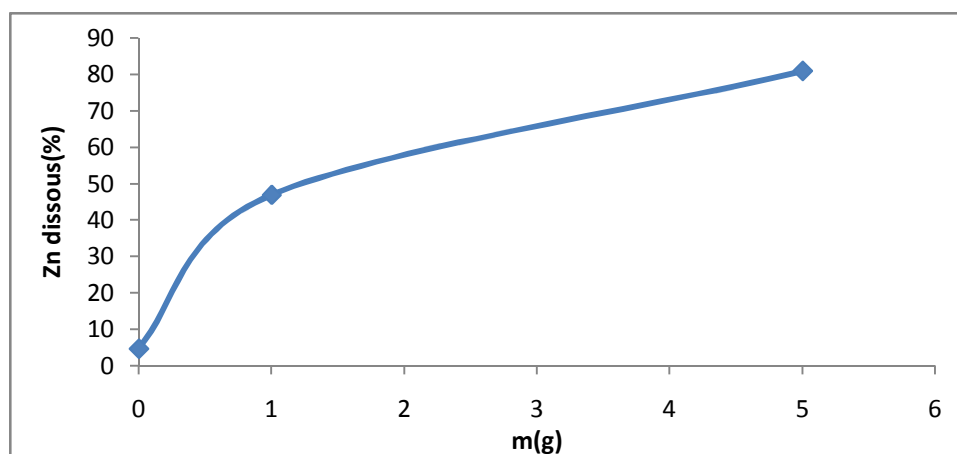


Figure (IV-21) Dissolution de la sphalérite en fonction de la masse de charbon actif à 130°C

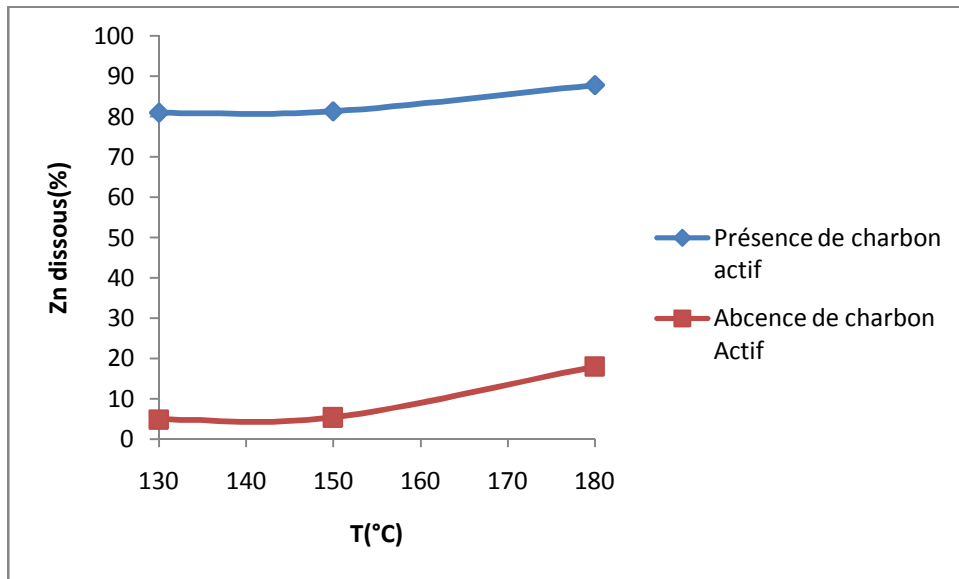


Figure (IV-22) Dissolution de la sphalérite seul et en présence de charbon actif en fonction de la température

Les figures (IV-21 et IV-22) montrent que quelle que soit la température, la dissolution du sulfure de zinc croît fortement. Pour 5g de charbon actif, le taux de dissolution dépasse toujours 80% dans le domaine de température considéré.

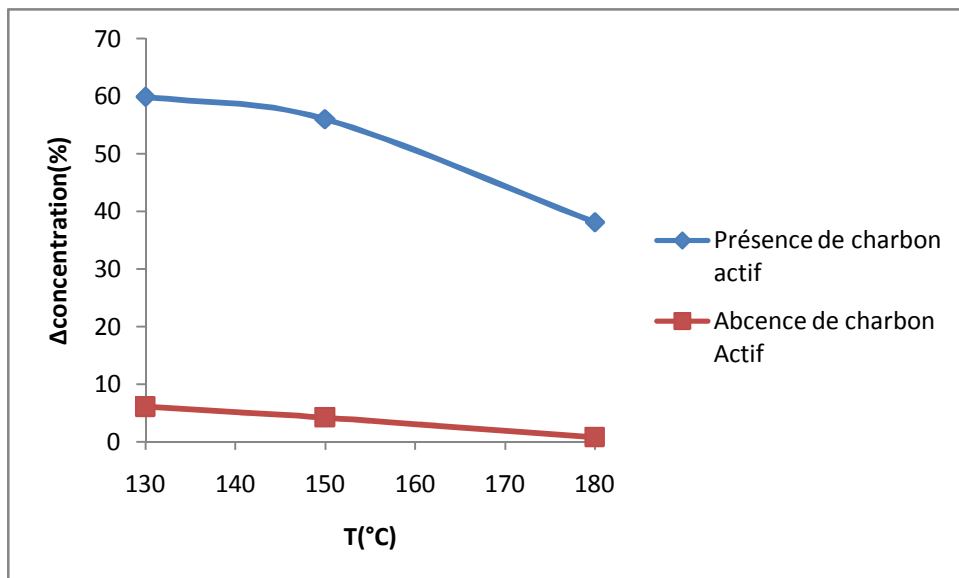


Figure (IV-23) Les écarts de concentration en acide en fonction de la température

Le nombre de moles de zinc dissous et d'acide sulfurique consommé est connu.

La figure (IV-23) montre que les écarts de concentration en acide sont grands ce qui nous permet d'une évaluation significative chacune des réactions de dissolution.

Puisque l'hydrogène sulfuré produit dans la réaction (R-IV-13) est adsorbé en présence de charbon actif, ce qui implique que la variation du nombre de moles gazeuses correspond à la variation du nombre de moles d'oxygène.

Le système de réactions le plus probable est :



La quantité d'acide est la quantité d'acide sulfurique produit par les réactions (R-IV-16) et (R-IV-15) retranché de nombre de moles d'acide sulfurique consommé par la réaction (R-IV-13).

Si la contribution de la réaction (R-IV-16) est négligeable par rapport à la réaction (R-IV-14), la quantité d'oxygène consommée par la réaction (R-IV-14) est égale à la moitié du nombre de moles de zinc dissous.

Le reste de l'oxygène est consommé par la réaction (R-IV-15).

En présence de 5g de charbon actif les courbes de la figure (IV-24) donne les différentes valeurs d'acide sulfurique consommé et produit ainsi les quantités d'oxygène mise en jeu dans les réactions.

L'hydrogène sulfuré est complètement adsorbé donc la réaction d'oxydation du soufre (R-IV-15) qui limite la vitesse de la dissolution.

L'équilibre de la réaction est déplacé dans la direction positive à la dissolution puisque le charbon actif adsorbant l'hydrogène sulfuré.

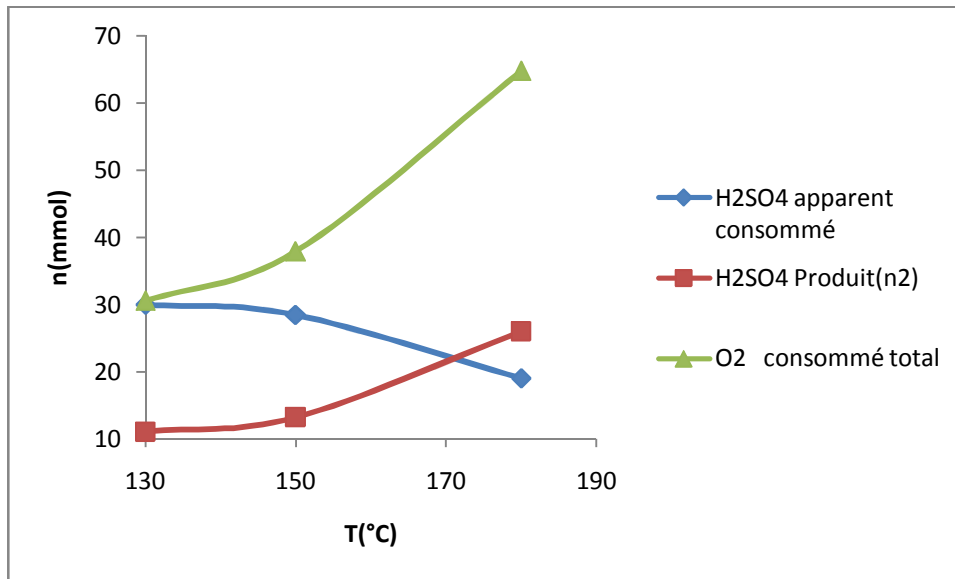


Figure (IV-24) Quantité consommée et produite (exprimées en 10^2 mol)

En outre de la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré et du soufre arrivent d'ajouter la réaction (R-IV-16) et la réaction de décomposition de l'hydrogène sulfuré en acide sulfureux et en soufre. La vitesse apparente de la réaction augmente puisque les réactions (R-IV-15) et (R-IV-16) consomment plus d'oxygène que la réaction (R-IV-14).

La dissolution est fortement accélérée pour une quantité (1g) de charbon actif.

On conclut que le charbon actif joue le rôle d'adsorbant pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

IV-2-5- 2-Dissolution sous pression d'hydrogène sulfuré

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par une solution d'acide sulfurique (0,125M) à des températures de 130 et 180°C dans un autoclave à une pression partielle d'oxygène de 10⁶ Pa et pression d'hydrogène sulfuré entre 10⁵ à 10⁶ Pa durant un temps de 120 mn.

Le mode expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

L'hydrogène sulfuré est introduit à la température ambiante avant le chauffage. L'oxygène est introduit après la mise à température, juste avant le démarrage de l'agitation de l'autoclave.

Les températures de 130 et 180°C correspondent aux deux régimes de dissolution observés.

IV-25-2-1 Résultats et commentaires

Lorsque la pression partielle en hydrogène sulfuré augmente, La réaction de dissolution est freinée.

A cause des particules de soufre qui se dépose sur les parois et la tête de l'autoclave, le soufre produit est difficilement mesurable avec précision, la plus grande partie se trouve sous forme d'une masse compacte homogène.

Une quantité de sphalérite est entouré d'une couche de soufre de couleur jaune.

Pour les températures considérées, la pression de 10^6 d'hydrogène sulfuré stoppe complètement la réaction.

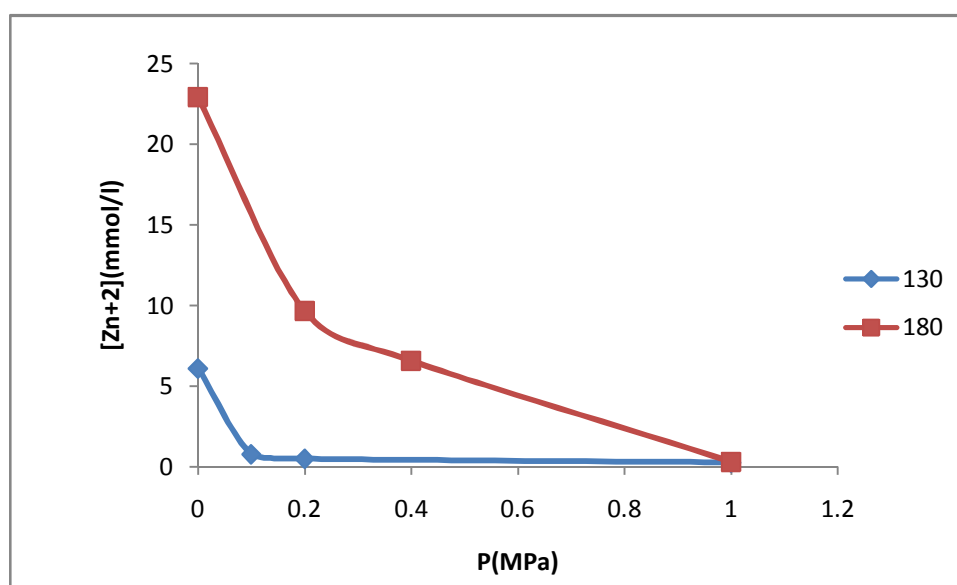


Figure (IV-25) Dissolution du Sphalérite en fonction de la Pression partielle d'hydrogène sulfuré à 130°C et 180°C

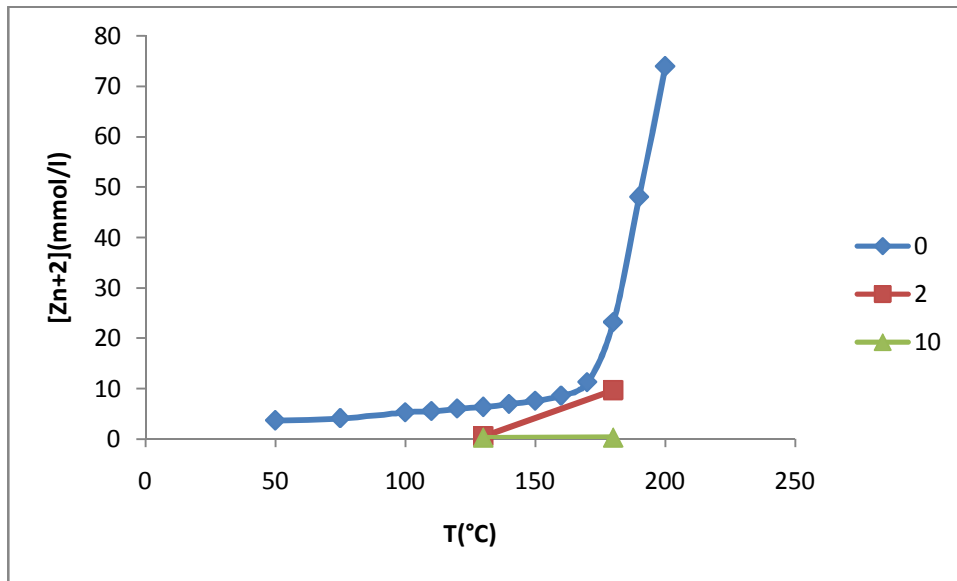
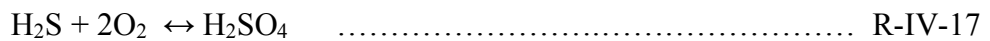
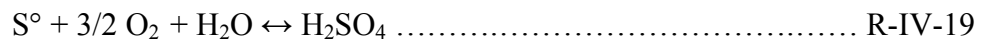


Figure (IV-26) Dissolution du Sphalérite en fonction de la température pour différentes pressions partielles d'hydrogène sulfuré (10^{-5} Pa)

Pour une température égale 130°C , La réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré est lente. Puisque la concentration finale en acide est plus importante que la concentration initiale donc La réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré se trouve fortement accélérée sous pression partielle d'hydrogène sulfuré :



ou suivant un processus qui fait intervenir le soufre élémentaire :



L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène sulfuré déplace les équilibres dans la direction de la formation du soufre élémentaire.

La formation de ce soufre provient de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré pour une pression partielle importante d'hydrogène sulfuré, d'où la Sphalérite se trouve entouré de soufre, ce qui freine la réaction de dissolution

Pour une température égale 180°C , la concentration finale en acide est importante que la concentration initiale sauf pour les pressions partielles de 10^6 Pa en hydrogène sulfuré.

Sur la base de la masse de soufre récupérée, l'hydrogène sulfuré introduit est donc totalement oxydé.

La réaction d'oxydation du soufre élémentaire est moins rapide que celle de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré.

A une pression de 2.bar, d'hydrogène sulfuré, il n'y a pas de soufre élémentaire dans l'autoclave d'où la réaction (R-IV-19) d'oxydation du soufre est rapide. L'acidité finale est plus faible car la dissolution du Sphalérite consomme de l'acide sulfurique.

Pour de pression d'hydrogène sulfuré égale à 10^6 Pa, il y a production d'une quantité importante de soufre. Les réactions d'oxydation sont activées. Les réactions (R-IV-18) et (R-IV-19) se déroulent parallèlement à la réaction (R-IV-20) de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique ou du soufre (R-IV-21) sur l'acide sulfurique.



En présence de Sphalérite la dissolution accroît la consommation d'acide sulfurique.

IV-2-5- 3-Conclusion

Le charbon actif joue le rôle d'adsorbant de l'hydrogène sulfuré et permet une dissolution importante, même aux températures relativement basses , en déplaçant l'équilibre dans la direction de la dissolution.

Par contre, la présence d'hydrogène sulfuré à une pression élevée freine la dissolution et l'arrête lorsque cette pression atteint 10^6 Pa.

A 180°C , l'hydrogène sulfuré réagit sur l'acide sulfurique en donnant du soufre. Le soufre, qui entoure la sphalérite, crée une résistance à la diffusion qui freine la dissolution.

IV-2-6- Influence de la Température:

Pour certaines températures, plusieurs expériences ont été effectuées. Du fait du caractère hétérogène de la réaction, la reproductibilité des résultats n'est pas parfaite. Afin de ne pas

alourdir les graphiques, les points reportés représentent une moyenne de plusieurs valeurs expérimentales.

L'essai consiste à attaquer une quantité du ZnS (5g) par 400ml d'une solution d'acide sulfurique (0,125M) et d'une solution d'acide sulfurique (0,5M) à des températures de 50 à 200°C dans un autoclave à une Pression partielle d'oxygène : de 10⁶ Pa durant un temps de 120 mn.

Le mode expérimental employé entraîne une incertitude importante sur la détermination de la concentration en blende dissous aux temps faibles (refroidissement de l'autoclave, filtration du produit résiduel ...).

IV-2-6-1-Résultats et commentaires

La dissolution augmente en fonction de la température. les courbes (figure IV-27) présentent une cassure à 160-170°C.

L'expression de la concentration en [Zn²⁺] au temps t (égal à 120mn) est donnée par la relation : $[Zn^{2+}]_t = [Zn^{2+}]_{\text{éq}} + kt$ E-IV-22

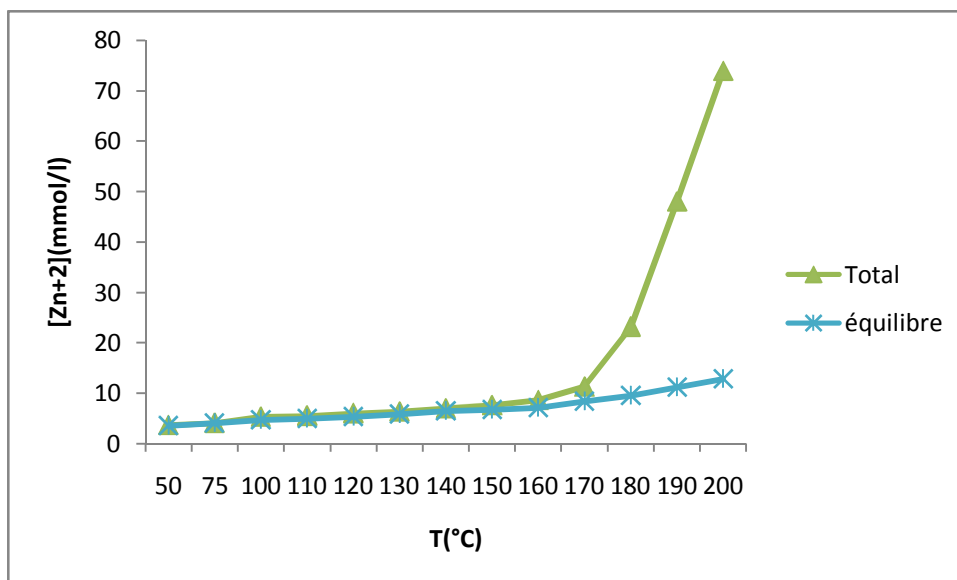


Figure (IV-27) Dissolution du Sphalérite en fonction de la température avec ou sans oxygène

La figure (IV-27) montre qu'en absence d'oxygène, la même cassure est toujours observée vers 160-170°C. En absence d'oxygène et aux températures inférieures à 160°C la vitesse de dissolution est plus faible qu'en présence d'oxygène, contrairement moins rapide aux températures supérieures à 160°C.

Aux températures supérieures à 160°C, et sous un pression d'oxygène se déroulent les réactions d'oxydation de l'hydrogène sulfuré et du soufre, la vitesse de la réaction augmente notablement..

En absence d'oxygène la dissolution évolue faiblement avec la température.

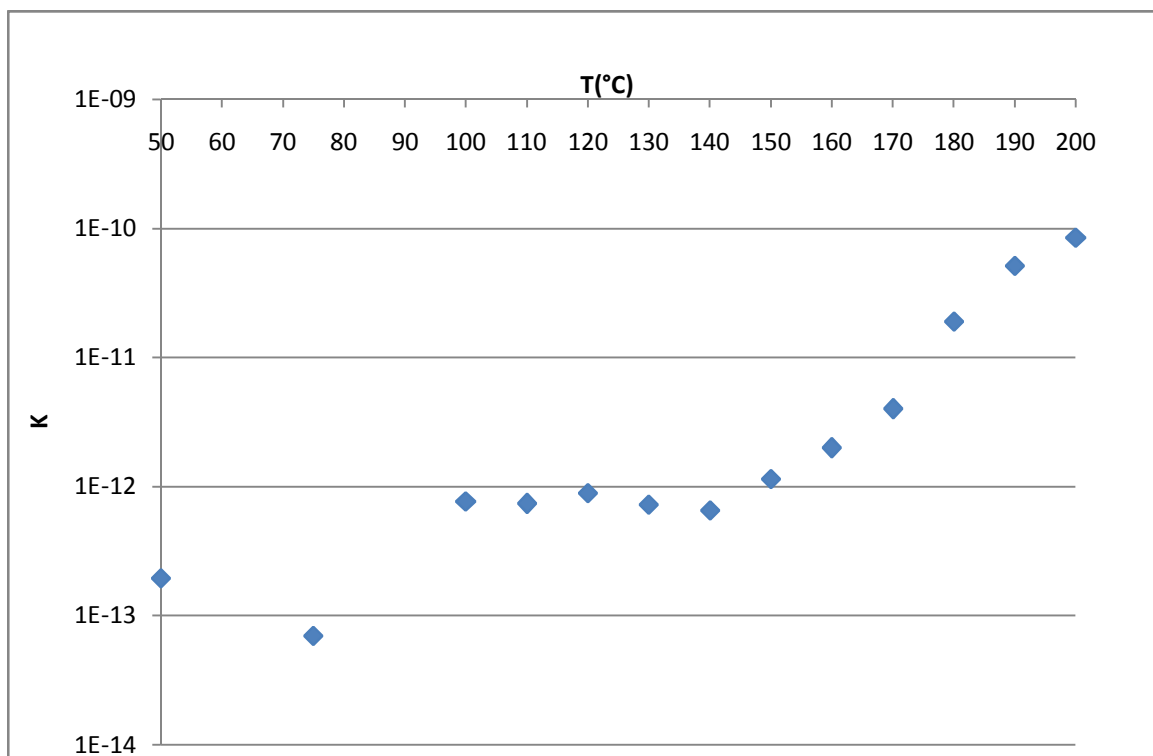


Figure (IV-28) Arrhenius pour la lixiviation de la sphalérite en présence d'oxygène et acide sulfurique

La constante k a été calculée à partir des résultats expérimentaux, entre 50 et 200°C (figure IV-28). Le graphe obtenu fait apparaître deux domaines.

En-dessous de 120°C (figure IV-29), la concentration $[Zn^{2+}]$ est très faibles et voisine de la concentration $[Zn^{2+}]_{\text{éq}}$. Il en résulte une erreur importante sur k.

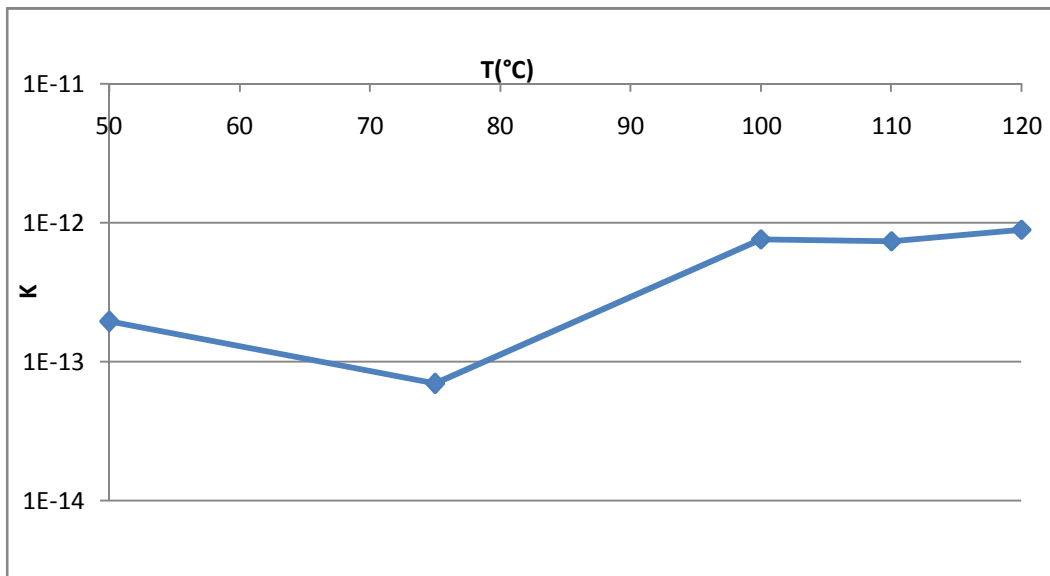


Figure (IV-29) Arrhenius pour la lixiviation de la sphalérite en présence d'oxygène et acide sulfurique pour une température allant de 50 à 120°C

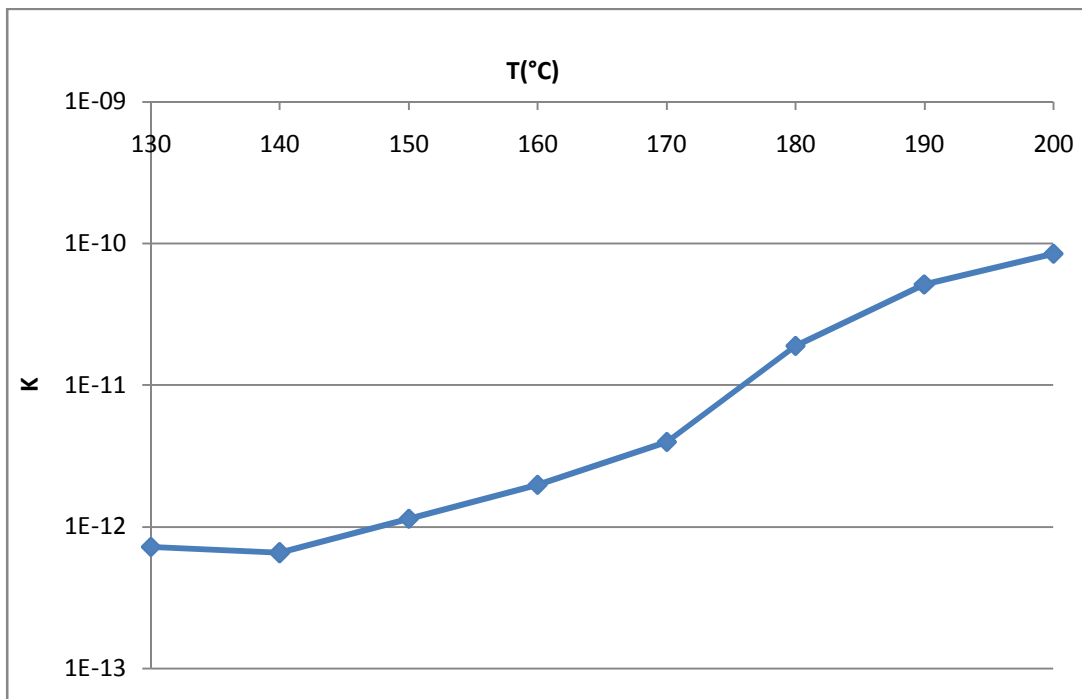


Figure (IV-30) Arrhenius pour la lixiviation de la sphalérite en présence d'oxygène et acide sulfurique pour une température allant de 120 à 200°C

En établissant le diagramme d'ARRHENIUS, l'énergie d'activation apparente obtenue pour une température varie entre 130 et 170°C(figure IV-30) ou les point sont aligné , est égale à 93kJ.mol⁻¹ tandis que entre 160 et 200°C, cette énergie d'activation apparente est de 171kJ.mol⁻¹. L'énergie d'activation est élevée donc c'est une réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré sur la sphalérite.

L'allure de la courbe obtenue permet de penser à un système de réactions parallèles (oxydations de l'hydrogène sulfuré et du soufre élémentaire).

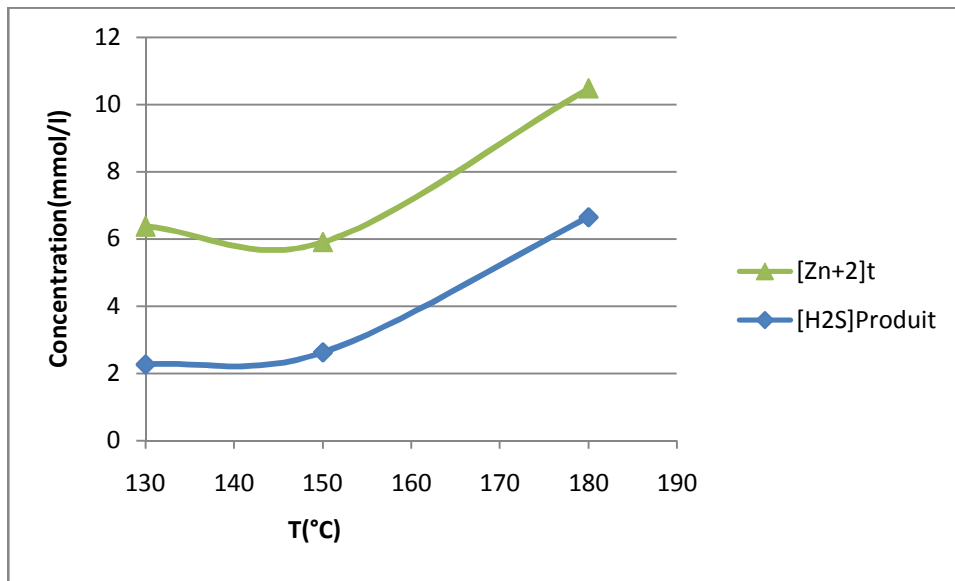


Figure (IV-31) Analyse de l'hydrogène sulfuré produit dans une dissolution sans oxygène

La figure (I-V31) montre que le nombre de moles d'hydrogène sulfuré est toujours inférieur au nombre de mole de zinc dissous : $n_{H_2S} < n_{Zn}$. La différence entre le nombre de moles des deux espèces est presque constante entre 130 et 180°C.

La figure IV-32 donne l'évolution de la concentration en zinc dissous en présence d'oxygène.

Pour une température supérieure à 170°C, il se produit plus d'acide que ce qui a été introduit initialement. Dans ce domaine de température supérieure à 170°C, à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, se superposent les réactions complexes de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique.

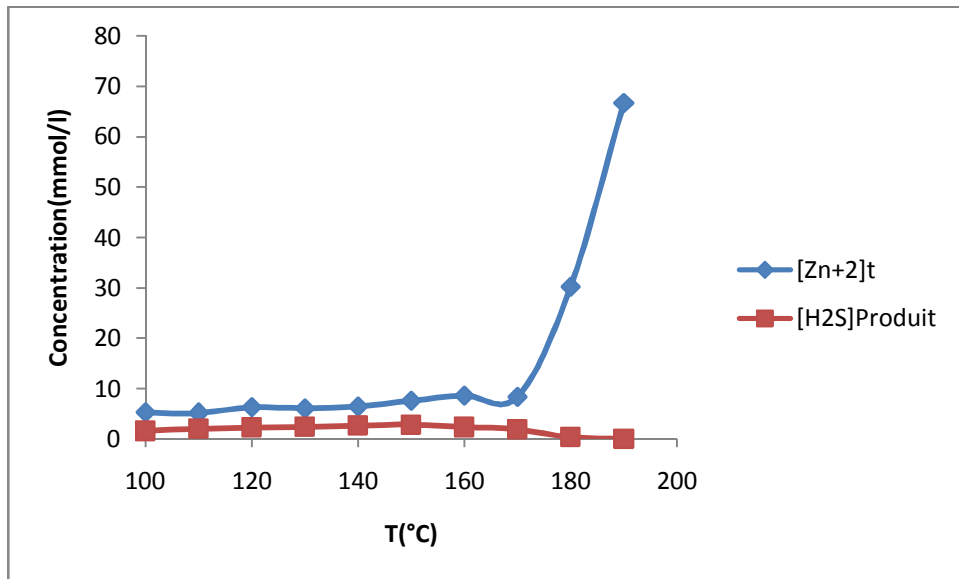


Figure (IV-32) Analyse de l'hydrogène sulfuré produit dans une dissolution en présence d'oxygène

Pour une température inférieure à 160 $^{\circ}C$ les points correspondants à cette courbe sont dispersés, la précision dans la détermination des concentrations, qui sont très faibles, n'est pas bonne.

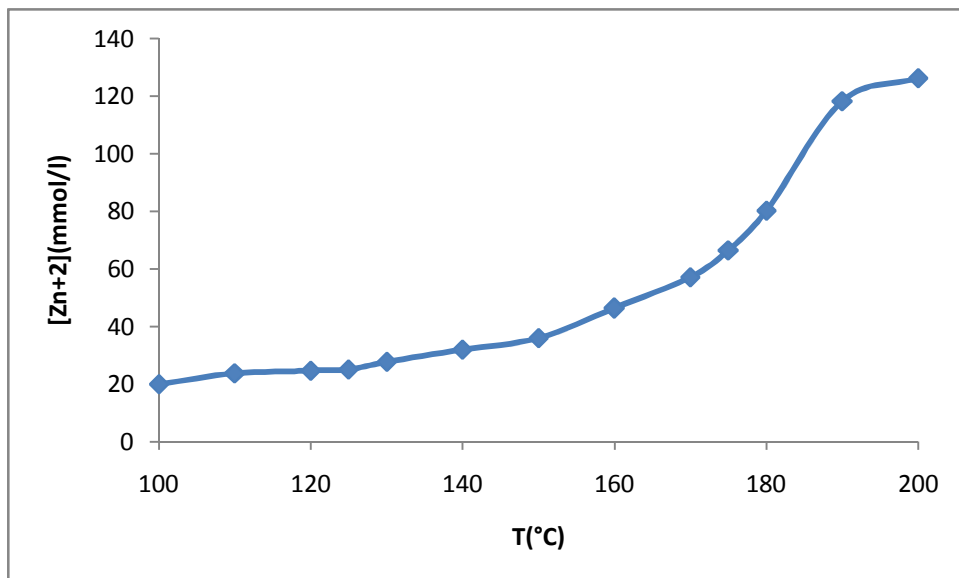


Figure (IV-33) Dissolution du Sphalérite en fonction de la température présence d'oxygène

Le graphe (figure IV-33) représente la Dissolution de sulfure de zinc en fonction de la température en milieu sulfurique 0,5M. ce graphe se décompose en deux domaines. Une plus forte concentration en ions H⁺ favorise la dissolution en déplaçant l'équilibre de la réaction $ZnS + H_2SO_4 \leftrightarrow ZnSO_4 + H_2S$ vers la droite.

En-dessous de 160°C, la vitesse de dissolution, est plus importante qu'en milieu 0,125M, le processus électrochimique est accéléré par la présence d'un plus grand nombre d'ions H⁺.

A 150°C, l'apparition de quelques gouttelettes de soufre .

Au-dessus de 160°C, il y a une production de soufre élémentaire qui augmente avec la température.

A 200°C, on obtient une masse compacte de soufre. L'acidité finale est inférieure à l'acidité initiale. La présence de soufre, liquide dans ce domaine de température, et qui entouré les grains de Sphalérite, freine le processus de dissolution. La vitesse de dissolution est plus faible que pour une acidité 0,125M.

IV-3- Conclusion sur la cinétique de dissolution

La dissolution du Sphalérite en fonction de la température a mis en évidence deux comportements distincts de la réaction dans le domaine de température 120-200°C.

IV-3- 1- Dans le domaine 120-170°C

la concentration en zinc dissous par la réaction de dissolution sous pression d'oxygène peut s'exprimer en fonction de la concentration [Zn²⁺]_{éq} correspondant à la relation équilibrée en l'absence d'oxygène par :

$$[Zn^{+2}] = [Zn^{+2}]_{eq} + 3.5. m. t. P_{O_2} [H_2SO_4]. e^{\frac{-11.21}{T}} \dots\dots\dots E-IV-23$$

Avec P O₂ (Pa), m (g) t (min) [H₂SO₄] mole d'acide sulfurique/litre;

La réaction a lieu suivant un processus électrochimique d'oxydation de l'hydrogène sulfuré, mais elle est aussi limitée par la diffusion à travers une couche de soufre liquide à la surface des grains.

La concentration $[Zn^{2+}]_{eq}$ qui ne dépend que de la température et de la concentration initiale en acide sulfurique, est calculée par la relation donnant la constante d'équilibre de la réaction sans oxygène.

Ce modèle correspond à une réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré lente.

La vitesse de dissolution est d'ordre 1 par rapport à la pression d'oxygène, à la masse initiale de sulfure de zinc et à la concentration en acide sulfurique.

IV-3- 2- Au-dessus de 160°C et jusqu'à 200°C.

Le modèle cinétique correspondant à la deuxième étape est de la même forme que précédemment :

$$[Zn^{+2}] = [Zn^{+2}]_{eq} + m \cdot t \cdot P_{O_2} [H_2SO_4] \cdot e^{\frac{-20.58}{T} + 22.765} \dots\dots\dots E-IV-24$$

Avec P_{O_2} (Pa), m (g) t (min) $[H_2SO_4]$ mole d'acide sulfurique/litre;

L'hydrogène sulfuré et le soufre élémentaire sont rapidement oxydés en acide sulfurique.

L'oxydation de l'hydrogène sulfuré ainsi que les réactions complexes de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfurique constituent les étapes limitantes de cette réaction de dissolution.

La réaction est plus rapide qu'aux températures à 160°C.

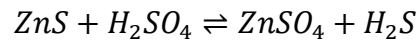
CONCLUSION

Conclusion

L'étude présentée ici est relative au procédé de dissolution de la Sphalérite en solution aqueuse d'acide sulfurique en l'absence et présence d'oxygène qui permet d'obtenir de sulfate de zinc, à partir de la blende.

Les expériences de lixiviation de cette étude couvrant le domaine de température allant de la température 25°C jusqu'à 200°C,

En l'absence d'oxygène la constante d'équilibre de la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction de dissolution en l'absence d'oxygène est déterminée à l'aide du modèle de Pitzer pour le calcul du coefficient d'activité. Il est nécessaire de déterminer les expressions donnant les coefficients d'activités du sulfate de zinc ainsi que les coefficients d'activités de l'acide sulfurique à 25°C, en introduisant la dépendance par rapport à la température. La constante de HENRY nécessaire à la détermination de la concentration en hydrogène sulfuré en phase aqueuse a été mesurée à 25°C dans des solutions sulfuriques. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de la littérature. Des mesures approchées de cette même constante ont été réalisées jusqu'à 200°C et montrent que celle-ci croît avec la température pour atteindre un maximum vers 160°C. En solution sulfurique 0,125M, l'hydrogène sulfuré se décompose avec formation de soufre élémentaire, de manière notable à partir de 150°C.

Le domaine étudié se décompose en trois parties distinctes entre 25°C et 100°C, l'alignement des points n'est pas parfait, l'enthalpie de réaction est $\Delta H = 23,3 \text{ KJmole}^{-1}$ entre 110 et 150°C, l'enthalpie de la réaction calculée d'après les données thermodynamiques est $\Delta H_{298,15} = 13,5 \text{ KJmole}^{-1}$ valeur relativement voisine de celle trouvée en-dessous de 100°C.

Ces différents domaines semblent liés à la structure du soufre, la température de fusion du soufre cristallin se situant entre 112 et 120°C, tandis que la température de 160°C correspond à la transition $S_\lambda \leftrightarrow S_\mu$ et à une forte augmentation de la viscosité du soufre liquide. De plus, au-dessus de 160°C l'hydrogène sulfuré réagit avec l'acide sulfurique pour donner principalement du soufre et l'anhydride sulfureux. L'équilibre étudié n'est donc plus, au-dessus de 160°C, la seule réaction possible.

En présence d'oxygène on distingue deux domaines au-dessus de 120°C.

Entre 120 et 160°C la réaction a lieu suivant un processus électrochimique. Elle se décompose en deux étapes. La première correspond à la dissolution du sulfure de zinc et elle atteint

rapidement son équilibre. Puis l'hydrogène sulfuré est oxydé très lentement. Le modèle cinétique proposé dans cette deuxième étape est alors :

$$[Zn^{+2}] = [Zn^{+2}]_{eq} + 3.5 \cdot m. t. P_{O_2} [H_2SO_4] \cdot e^{\frac{-11.21}{T}}$$

$[Zn^{2+}]_{eq}$ est la concentration de zinc dissous à l'équilibre correspondant à la réaction équilibrée sans oxygène. Cette concentration ne dépend que de la concentration initiale en acide sulfurique et de la température. E_a est égale à 93,2 KJmole⁻¹. Les énergies d'activation citées par d'autres auteurs se situent entre 20 et 73 kJ.mole⁻¹. La réaction globale est limitée principalement par réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré et par une diffusion à travers la couche de soufre liquide à la surface des grains.

Entre 160 et 200°C les réactions d'oxydation sont plus rapides, mais le modèle cinétique est :

$$[Zn^{+2}] = [Zn^{+2}]_{eq} + m. t. P_{O_2} [H_2SO_4] \cdot e^{\frac{-20.58}{T} + 22.765}$$

La réaction globale est limitée par les réactions chimiques parallèles d'oxydation de l'hydrogène sulfuré, la réaction de l'hydrogène sulfuré avec l'acide sulfurique se superposant aux réactions d'oxydation directes. Le soufre élémentaire résultant de ces réactions est lui-même oxydé en acide sulfurique.

La température de 150-160°C constitue la température optimum de travail des procédés de traitement industriels des minerais de soufre de zinc (Procédé SHERITT GORDON par exemple). Elle correspond à des vitesses de dissolution maximales au-dessus du point de fusion du soufre. La viscosité du soufre devient importante au-dessus de 160°C et de plus. l'oxydation, non souhaitable du soufre en sulfate devient prépondérante au-delà de cette température. Le rôle inhibiteur de l'hydrogène sulfuré a été mis en évidence. Ainsi une pression initiale de 10⁶Pa bloque totalement la réaction même à 180°C. Le charbon actif joue le rôle d'adsorbant pour l'hydrogène sulfuré et favorise ainsi la dissolution en déplaçant l'équilibre.

Ces résultats sont en bon accord avec les travaux publiés à ce jour, mais concernant un domaine de température plus important que celui étudié jusqu'ici.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. PASCAL P. nouveau traité de chimie minérale. Tome V, Masson ed. Paris (1960)
2. WIEDEMANN, E. UberFluorescenz und Phosphorescenz. Ann. der Physik 1888, 34, 446-449.
3. FORWARD, F.A., VELTMAN, H., 1959. Direct leaching of zinc sulphide concentrate by Sherrit Gordon. J. Met. 11,836– 840
4. PARKER, E.G., 1961. Oxidative pressure leaching of zinc concentrate. CIM Bull. 74 (5), 145– 150.
5. DEMOPOULOS, G.P., BALDWIN, S.A., 1999. Stoichiometric and kinetic aspects on the pressure leaching of zinc concentrates. In: Mishra, B. (Ed.), TMS Annual Meeting, San Diego, 567–583
6. BJORLING, G., 1954. Lixiviation of sulphidic minerals under oxygen pressure. Metallurgie 8, 781– 784.
7. MIZOGUCHI, T., HABASHI, F., 1981. The aqueous oxidation of complex sulfide concentrates in hydrochloric acid. Int. J. Miner. Process. 8, 177– 193.
8. MAJIMA, H., AWAKAURA, Y., MISAKI, N., 1981. A kinetic study on nonoxidative dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solution. Metall. Trans. 12B, 645– 649.
9. BOBECK, G.E., Su, H., 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions. Metall. Trans.16B, 413– 424.
10. PALENCIA PEREZ, I., DUTRIZAC, J.E., 1991. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. Hydrometallurgy 26, 211– 232.
11. BLAZY P. la lixiviation des sulfures. Applicatio à la métallurgie . industrie Minerale-Minéralurgie, 193-202 -1973
12. PAWLEK, F. and PIETSCH, H. ERZMETALL, 10 (1957), 373/83.(PAWLEK, F. AND PIETSCH, H., Z. für Erzbergbau und Metallhüttenwesen. 1957 10, 373 Anwendung des Druckaufschlusses auf Erze und Hüttenzwischenprodukte
13. MCKIBBEN, M., BARNES, H., 1986. Oxidation of pyrite in lowtemperature acidic solutions. Rate laws and surface textures. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1509–1520.
14. WILLIAMSON, M., RIMSTIDT, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 5443–5454.

15. KAMEI, G., OHMOTO, H., 2000. The kinetics of reactions between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh and pH in a closed system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2585–2601.
16. DOMENECH, C., DE PABLO, J., AYORA, C., 2002. Oxidative dissolution of pyritic sludge from the Aznalcollar mine (SW Spain). *Chem. Geol.* 190, 339–353.
17. DESCOSTES, M., VITORGE, P., BEAUCAIRE, C., 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4559–4569.
18. WOODCOCK J.T. Some aspects of the oxidation of sulphide minerals in aqueous suspension. *proceedings The Aus.I.M.M. N° 198 (1961)*
19. RIMSTIDT, J.D., CHERMAK, J.A., GAGEN, P.M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, Washington, DC,
20. GRAY P.M.J. pressure hydrometallurgy. *Rev of Pure and Applied Chem.* 53,194-216,(1955)
21. FORWARD F.A HALPERN J. hydrometallurgical Processes at High Pressures. *Trans.Inst. of Mining and met.* 66,5,191-218,(1956-1957)
22. TRONEV V.G. BONDIN S.M. oxidation of ZnS and Transference of Zn Into Aqueous or Alkaline Solution at Air Pressure. *C.R.AcadSci URSS* 23, 541-3,(1930)
23. BOSCH W. *FARBENINDUSTRIE: D.R.P. 524,353. oxidizing metal sulfide(1927) - (1931)*
24. CORNELIUS R.J. WOODCOCK J.T. pressure leaching of manganese Ore. Part I kinetics. *Proceed. Aust. Inst. of Min. and Met.* N° 185,65-107(1958)
25. DOWNES K.W, BRUCE R.W the recovery of elemental sulfur from pyrite and pyrrhotite. *Trans . can. Inst. Of min. and met.* 58 77,(1955)
26. VON DISCHER E. PAWLEK F. drucklaugung von sulfidischen Erze. *Z. für Erzbergbau und Metalhuttenwesen* 10.373-83(1957)
27. MAC KAY D.R. HALPERN J. a kinetic study of oxidation of pyrite in aqueous suspensions. *AIME trans.* 212,N° 3,301-309 , (1958)
28. BIANGARDI, S., PIETSCH, H., 1975. The treatment of sulphidic copper ores by the LM (Lurgi-Mitterberg) process. In: Davies, G.A.,Scuffhan, J.B. (Eds.), *Proc. Int. Symp. Hydrometallurgy*. Inst. Chem. Eng. Symp. Series, vol. 42. The Institution of Mining and Metallurgy, London, pp. 5.1– 5.7.

29. HAVLIK, T., KAMMEL, R., 2000. Procedure for selective copper recovery from tetraedrite. *Metall* 54, 26–29.
30. HAVLIK, T., POPOVIČOVÁ, M., UKAŠÍK, M., 2001a. Use of microwave energy for chalcopyrite leaching. *Metall* 55, 332–335.
31. HAVLIK, T., MIŠKUFOVÁ, A., TATARKA, P., 2001b. Modern methods of oxidative chalcopyrite leaching. *Acta Metall. Slovaca* 4, 62–68.
32. WEISNER, C., SMART, R., GERSON, A., 2003. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 823–830.
33. WEISNER, C., SMART, R., GERSON, A., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *Int. J. Miner. Process.* 74, 239–249.
34. ABRAITIS, P., PATTRICK, R., KELSALL, G., VAUGHAN, D., 2004. Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. *Miner. Mag.* 68, 343–351.
35. MALMSTRÖM, M.E., COLLIN, C., 2004. Sphalerite weathering kinetics: effect of pH and particle size. In: Wanty, R.B., Seal II, R.R. (Eds.), *Proc. 11th Symp. Water–Rock Interaction*, vol. 1. pp. 849–852.
36. BALAZ, P., EBERT, I., 1991. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite. *Hydrometallurgy* 27 (2), 141–150.
37. ANTHONY, J.W., BIDEAUX, R.A., BLADH, K.W., NICHOLS, M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy, Elements, Sulfides, Sulfosalts*, vol. I. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.
38. BALÁŽ, P., ALACOVA, A., ACHIMOVICOVA, M., FICERIOVA, J., GODOCIKOVA, E., 2005. Mechano-chemistry in hydrometallurgy of sulfide minerals. *Hydrometallurgy* 77, 9–17
39. KAMMEL, R., PAWLEK, F., SIMON, M., XI-MING, L., 1987. Oxidizing leaching of sphalerite under atmospheric pressure. *Metall* 41, 158–161. Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, Wiley, New York
40. CRUNDWELL, F.K., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.
41. SUNI, J., HENEIN, H., WARREN, G.W., REDDY, D., 1989. Modelling the leaching kinetics of a sphalerite concentrate size distribution in ferric chloride solution. *Hydrometallurgy* 22, 25–38.

42. PALENCIA PEREZ, I., DUTRIZAC, J.E., 1991. The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media. *Hydrometallurgy* 26, 211–232.
43. CHENG, C.Y., CLARKSON, C.J., MANLAPIG, E.V., 1994. The leaching of zinc sulphide concentrate in sulphate–chloride solutions with ferric ions. *The AusIMM Proceedings* 2, 57–62
44. LOCHMANN, J., PEDLEFK, M., 1995. Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution. *Hydrometallurgy* 37, 89–96.
45. FORWARD F.A. VELTMAN H. A process for direct leaching Zinc sulfide concentrates with sulfuric acid and oxygen under pressure. *Intrn. Sympos. On the Phys,*
46. STANCZYK M.H. RAMPACEK C. Dissolution of Zinc from sphalerite at elevated temperatures and Pressures. U.S Bureau of Mines. R.L. 58-48(1961)
47. ROMANKIW, L.T., DE BRUYN, P.L., 1963. Kinetics of dissolution of zinc sulphide in aqueous sulphuric acid. In: Wadsworth, M.E., Davis, E.T. (Eds.), *Unit Processes in Hydrometallurgy*, vol. 24. Gordon and Breach Science Publishing, pp. 45–66.
48. MAJIMA, H., AWAKURA, Y., MISAKI, N., 1981. A kinetic-study of non-oxidative dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric- acid solutions. *Metall. Trans. B* 12, 645–649.
49. BOBECK, G., Su, H., 1985. The kinetics of dissolution of sphalerite in ferric-chloride solution. *Metall. Trans. B* 16, 413–424.
50. CRUNDWELL, F., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of thenonoxidative dissolution of sphalerite (zinc-sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.
51. RIMSTIDT, J.D., CHERMAK, J.A., GAGEN, P.M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, Washington, DC, pp. 2–13.
52. OLANIPEKUN, E., 1999. Kinetics of sphalerite leaching in acidic ferric chloride solutions. *Trans. Indian Inst. Metals* 52, 81–86.
53. DE GIUDICI, G., VOLTOLINI, M., MORET, M., 2002. Microscopic surface processes observed during the oxidative dissolution of sphalerite. *Eur. J. Mineral.* 14, 757–762.
54. WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2003. Kinetics and mechanisms of the leaching of low Fe sphalerite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 823–830.

55. WEISENER, C., SMART, R., GERSON, A., 2004. A comparison of the kinetics and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. *Int. J. Miner. Process.* 74, 239–249.
56. JAN R.I. HEPWORTH M.T. FOX V.G. A kinetic study en the pressure leaching of sphalerite. *Met. Trans. B.* 7,353-361 (1976)
57. ROMANKIW L.T. DE BRUYN P.L. Unit processes in hydrometallurgy. Wadsworth and Davis Etd,45-66(1964)
58. OPREA F. MOLDOVAN P. Le mécanisme et la cinétique du lessivage des sulfures de Zinc et de plomb dans l'autoclave sous pression d'oxygène. *Rev.Roum. Sci. Tech.Metallurgie*, 129-140(1971)
59. EXNER, F., GERLACH, J., PAWLEK, F., 1969. Beitrag zur Drucklaugung von Zinksulfid. *Erzmetall* 22, 219–227.
60. KUNIEDA Y. SAWAMOTO H. OKI T. Effects of dissolved oxygen on dissolution of Zinc sulfide in sulfuric acid solutions. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 37 N° 8,803-8(1973)
61. CRUNDWELL, F., VERBAAN, B., 1987. Kinetics and mechanisms of the nonoxidative dissolution of sphalerite (zinc-sulphide). *Hydrometallurgy* 17, 369–384.
62. GERLACH J. PAWLEK F. RODEL R. SCHADE G. WEDDIGE H.P. Der Einfluß des Gitteraufbaus von Metallverbindungen auf ihre laugbarkeit. *Erzmetall*, 25(2), 448-53(1972)
63. GLASSTONE S. LAIDLER K.J. EYRING H. The theory of rate processes. Mc Graw-hill Co. New York –London, S 339 (1941)
64. OKAMURA K. Leaching of Zinc blende with sulfuric acid and oxygen. *Nippon KorvoHaishi* 80, 689-94(1964)
65. CLIFFORD R. Formation of elemental sulfur on the surface of sphalerite in aqueous system. *Phy. thesis univ. of Utah* (1972)
66. EXNER F. GERLACH J. PAWLEK F. Beitrag zur Drucklaugung von Zinksulfid. *Erzmetall*. 22(5), 219-227(1969)
67. SCOTT, T.R. AND DYSON, N.F., The catalysed oxidation of zinc sulfide under acid pressure leaching conditions. *Trans. Metall. Soc. AIME* 242, pp 1815–1821(1968)
68. WADSWORTH, ME, *Hydrometallurgical Processes*. In *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, ed. HY Sohn and ME Wadsworth, Plenum Press, pp. 133197 New-York, (1979)

69. MORIN D Etude cinétique de la lixiviation de la galène par l'ion ferrique en solution concentrée de chlorure de sodium These ;École nationale supérieure des mines (Paris).1983
70. BONAN M; Lixiviation de la chalcopirite en milieu chlorure : contribution à l'étude de la cinétique et du mécanisme de la réaction en vue d'une mise en oeuvre Industrielle ;Université Lille 1 - Sciences et technologies 1977.
71. JP.BAUR ET AL. Initial stage sulfuric acid leaching kinetics of chalcopirites using a radiochemical techniques The Metall. Soc. Of AIME pamphlet 72B,96,62(1972)
72. K.S. PITZER, R.N. ROY AND L.F. SILVESTER, "Thermodynamics of Electrolytes 7. Sulfuric acid.", JAmChem Soc,99(1977),4930-4936.
73. D.J.BRADLEY, KS.PITZER.J .Phys.chem,Thermodynamics of Electrolytes 12. dielectric properties of water and Debye-Huckel Parameters to 350°C and 1kbar.J.phys.Chem 83(12),1599-603, (1979).
74. PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1973). "Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent". J. Phys. Chem. 77 (19): 2300–2308.doi:10.1021/j100638a009.
75. PITZER, K.S. (editor) (1991). *Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.)*. C.R.C. Press. ISBN 0-8493-5415-3. Chapter 3. *Pitzer, K.S. Ion interaction approach: theory and data correlation, pp. 75–153
76. PITZER, K.S.; MAYORGA, G. (1974). "Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes". J. Solution. Chem. 3 (7): 539–546. doi:10.1007/BF00648138.
77. PITZER, K.S.; KIM, J.J. (1974). "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes". J. Amer. Chem. Soc. 96 (18): 5701–5707.doi:10.1021/ja00825a004.
78. WALTER FUERST, HENRI RENON ; Effect of the various parameters in the application of Pitzer's model to solid-liquid equilibrium. Preliminary study for strong 1-1 electrolytes, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1982, 21 (3), pp 396–400 DOI: 10.1021/i200018a008
79. J.M.PRAUSNITZ, ET AL., Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria“, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999
80. BEUTIER D ET RENON H (1978), Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O and NH₃-SO₂-H₂O vapor-liquid equilibria, Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev.17,220-230
81. POURBAIX M. Atlas of electrochemical equilibria on aqueous solutions. Oxford. Pergamon Press (1966).

82. BURKIN A.R. The chemistry of hydrometallurgical Processes. E. and F.N.Spon Ltd. London (1966)
83. MYERS R.J. the New Low Value of the second dissociation. Constant for H₂S. j. of chemical Education 63(8)687-89 (1986)
84. D. M. HIMMELBAU, Solubilities of inert gases in water from 0°C to near the critical point of water, J. Chem. Eng. Data., 5, No. 1, 10–15 (1960)
85. Carroll, J.J. Reliably Predict the Solubility of Hydrogen Sulfide in Water", , Chemical Engineering, 97 (10), 227-230, (1990).
86. ; J.J. CARROLL. What is Henry's Law? Chem. Eng. Prog., 87 (9) (1991), pp. 48–52
87. BARD A.J. Encyclopedia of chemistry of the elements. Volume IV (1973).
88. HAMMICK COUSINS LANGFORD. Internal equilibrium in liquid S°. J. Chem. Soc. 797-802 (1928)
89. BJORLING G. Über die Laugung von Sulfidmineralen unter Sauerstoffdruck; Metall. Wirtsch. Wiss. Tech 8 781-5 1954
90. GORMLEY, L.S., DUNCAN, D.W., BRANION, R.M.R. & Pinder, K.L. Continuous Culture of Thiobacillus Ferrooxidans on a Zinc Sulphide Concentrate biotech and bioeng 17 31-49 (1975)
91. BRUTIN G. GERLACH J. PAWLEK F. Untersuchungen über die Löslichkeiten von Salzen und Gasen in Wasser und wäßrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 100°C. Z. für anorg. und allg. Chemie 337, 65-78 (1965)
92. BARD A.J. Encyclopedia of chemistry of the elements. Volume IV (1973).
93. ROMANKIW L.T. Kinetic of dissolution of Zinc sulfide in aqueous sulfuric acid. PhD. Thesis M.I.T. (1962).
94. GOUQ-JEN-SU. Modified law of corresponding states for real gases. Ind. Eng. Chem. (USA), 38(8), 803-6 (1946)
95. LEWIS G.N. RANDALL M. thermodynamics revised by Pitzer K.S. Brewer L. Mc Graw Hill, New-York (1961)
96. BAILAR J.R. EMELEUS H.J. NYHOLM R. TROTMAN-DICKENSON A.F. Comprehensive inorganic chemistry. Tome II, Pergamon Press New-York (1973)
97. BAILAR J.R. EMELEUS H.J. NYHOLM R. TROTMAN-DICKENSON A.F. Comprehensive inorganic chemistry. Tome III. Pergamon Press New-York (1973)
98. A. BEGAR DJEGHLAL, M.A. Study of the reaction of dissociation of sulphuric acid by using the Pitzer's Model. Modelling, Measurement and Control C . Vol. 70 | Issue 2 | 2009. ISSN 1259-5977

99. A.BEGAR, M. A. DJEGHLAL, A. BEGAR and A. DOUAIR. Sphalerite dissolution activity in the presence of sulphuric acid by using the pitzer's model. World Scientific Proceedings Series on Computer Engineering and Information Science 3 (pp 767-775) ISBN- 13 978-981-4324-43-4 ,ISBN- 10 981-4324-43-4
100. A.BEGAR, M. A. DJEGHLAL Recovery process of the mineral sphalerite of Chaabet El Hamra's deposit (Algeria). EPJ Web of Conferences DOI: 10.1051/ C _ Owned bytheauthors ,publishedby EDPSciences,2012 , epjconf20122 / 29 00006 (2012) 900006 EPJ. ISSN: 2100-014X
101. A.BEGAR, M. A. DJEGHLAL, A SAADA. Study of the Reaction of Dissolution of Sphalerite Using the Model of Pitzer-Variation in the Activity Coefficient of Zinc Sulfate. Modeling and Simulation in Engineering, economics, and Management. LNBIP 115, pp. 249–258, 2012.© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012. (Springer) ISSN 1865-1348
102. A.BEGAR, M. A. DJEGHLAL, A SAADA. Study of the Reaction of Dissolution of Sphalerite Using the Model of Pitzer-Variation in the Activity Coefficient of Zinc Sulfate. Lectures on Modeling and Simulation. Vol. 14 | Issue 2 | 2012. ISSN 1961-5086
103. ABDELHAKIM BEGAR, M. A. DJEGHLAL, M. OULD HAMOU Kinetic Modelling of Sphalerite in Sulfuric Acid Solution Modeling and Simulation in Engineering, economics, and Management. LNBIP 115 Volume 145, 2013, pp 239-249 .© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013. (Springer) ISSN 1865-1348